HYDROTHERMALE SYNTHESE UND UNTERSUCHUNGEN VON OXIDEN DES ANTIMONS UND DES SILBERS IN GEGENWART VON HOHEN SAUERSTOFFDRÜCKEN

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von
Dipl.-Chem. Wolfgang Berndt
aus Kassel

Göttingen 1976

HYDROTHERMALE SYNTHESE UND UNTERSUCHUNGEN VON OXIDEN DES ANTIMONS UND DES SILBERS IN GEGENWART VON HOHEN SAUERSTOFFDRÜCKEN

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von
Dipl.-Chem. Wolfgang Berndt
aus Kassel

Göttingen 1976

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

D 7

Referent : Prof. Dr. E. Schwarzmann

Korreferent : Prof. Dr. O. Glemser

Tag der mündlichen Prüfung : 5.11.1976

Inhaltsverzeichnis

Seite

1. Einleitung 1
2. Ziel der Arbeit 2
3. Die Hydrothermalsynthese 3
   3.1. Grundlagen der Hydrothermalsynthese 3
   3.2. Vorhandene Hydrothermalanlage 6
   3.3. Bestimmung der Innentemperatur der Autoklaven 9
4. Bisherige Arbeiten über höhere Silberoxide und Antimonoxide 13
   4.1. Silberoxide 13
   4.2. Antimonoxide 16
5. Physikalische Untersuchungsmethoden 20
   5.1. Röntgenmethoden 20
      5.1.1. Pulvermethoden 20
      5.1.2. Einkristallaufnahmen 21
   5.2. Infrarotspektroskopische Untersuchungen 21
6. Darstellung und Hydrothermalbehandlung von AgO nach den bisherigen Verfahren 22
   6.1. Darstellung von polykristallinem AgO durch elektrolytische Oxidation 22
   6.2. Versuche zur Darstellung von AgO-Einkristallen durch kontrollierte Elektrolyse von $AgNO_3$-Lösungen 25

Seite

6.3. Hydrothermalbehandlung von polykristallinem AgO in der bisherigen Hydrothermalanlage 26

7. Anwendung erhöhter Sauerstoffdrücke bei der Hydrothermalsynthese 30

8. Materialbeständigkeit unter hydrothermalen Bedingungen in Gegenwart erhöhter Sauerstoffdrücke 33

8.1. Untersuchung einzelner Materialien 33

8.1.1. Silber 33

8.1.2. Gold 34

8.1.3. Platin 34

8.1.4. Kupfer 35

8.1.5. Messing 35

8.1.6. Nickel 36

8.1.7. Automatenstahl 36

8.1.8. Aluminium 36

8.2. Beständigkeit der Mantelthermoelemente 37

8.3. Ergebnisse der Materialuntersuchungen 37

9. Hydrothermalbehandlung von AgO bei erhöhten Sauerstoffdrücken 39

9.1. Hydrothermalversuche bei Sauerstoffvordrücken bis 150 bar ohne Wasservordruck 39

9.2. Hydrothermalversuche bei Sauerstoffvordrücken von 150 bar und zusätzlichem Wasservordruck 41

Seite

10. Hydrothermale Behandlung von Antimonoxiden und Antimonoxidhydraten bei erhöhten Sauerstoffdrücken 44

10.1. Hydrothermalbehandlung von Präparat OIII bei erhöhtem Sauerstoffdruck 44

10.2. Hydrothermalbehandlung von „Antimonsäure" bei erhöhtem Sauerstoffdruck 49

10.2.1. Darstellung der „Antimonsäure" 49

10.2.2. Hydrothermalbehandlung der „Antimonsäure" 49

10.3. Hydrothermalbehandlung von α-Sb_2O_4 bei erhöhtem Sauerstoffdruck 53

10.3.1. Hydrothermalbehandlung von α-Sb_2O_4 aus Versuch 904 mit erhöhtem Sauerstoffdruck 53

10.3.2. Hydrothermalbehandlung von durch Erhitzen an der Luft von Sb_2O_3 gewonnenem α-Sb_2O_4 bei erhöhtem Sauerstoffdruck 53

10.3.2.1. Darstellung des α-Sb_2O_4 53

10.3.2.2. Hydrothermalbehandlung 55

10.4. Hydrothermalbehandlung von β-Sb_2O_3 56

10.4.1. Hydrothermalbehandlung von β-Sb_2O_3 bei erhöhtem Sauerstoffdruck 56

Seite

10.4.2. Vergleichsversuch: Hydrothermalbehandlung von β-Sb_2O_3 unter Argondruck 56

10.5. Vergleichsversuche: Trockenes Erhitzen von β-Sb_2O_3 unter Sauerstoff- bzw. Argondruck 59

10.5.1. Trockenes Erhitzen von β-Sb_2O_3 unter Sauerstoffdruck 59

10.5.2. Trockenes Erhitzen von β-Sb_2O_3 unter Argondruck 59

10.6. Weitere Versuche zur Darstellung von Kristallen vom Typ 901 und 911 60

11. Untersuchung der Substanzen vom Typ 901 und 911 62

11.1. Quantitative Analyse 62

11.2. Infrarotspektroskopische Untersuchungen 65

11.3. Einkristallaufnahmen 68

11.4. Ergebnisse der Untersuchungen 69

12. Zusammenfassung 71

13. Literaturverzeichnis 74

Lebenslauf

1. Einleitung

Zur eindeutigen Charakterisierung von Festkörpern sollten diese in Form von Einkristallen vorliegen. Die meisten bekannten Kristallzüchtungsverfahren ziehen die Kristalle aus der Schmelze. Ihre Anwendung konnt nur bei Substanzen in Frage, die unzersetzt geschmolzen werden können. Diese Voraussetzung ist aber oftmals nicht gegeben. Hier ist die Hydrothermalsynthese vielfach die einzige Methode zur Kristallzüchtung. Eine Reihe von höheren Oxiden hat jedoch einen so hohen Sauerstoffdissoziationsdruck, daß auch die Hydrothermalsynthese als Kristallzüchtungsmethode versagt. Mitunter wird versucht, durch Zugabe von Oxidationsmitteln doch noch die gewünschten Substanzen zu erhalten. Hierbei besteht jedoch die Gefahr, daß die Oxidationsmittel in das Reaktionsprodukt eingebaut werden. Dieser Weg führt daher nur in Einzelfällen zum Erfolg. Daher schien es wünschenswert, Hydrothermalversuche unter Anwendung hoher Sauerstoffdrücke durchzuführen. Über eine derartige Versuchstechnik lagen bislang keine brauchbaren Angaben vor.

2. Ziel der Arbeit

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollten die apparativen Voraussetzungen für die Anwendung hoher Sauerstoffdrücke bei der Hydrothermalsynthese geschaffen werden. Diese neue Technik sollte zu Untersuchungen im Bereich der höheren Oxide des Antimons und des Silbers eingesetzt werden.

3. Die Hydrothermalsynthese

Im folgenden sollen zunächst die Hydrothermalsynthese mit ihren Grundlagen und dann die bei Beginn dieser Arbeit im Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen vorhandenen Hydrothermalanlagen besprochen werden.

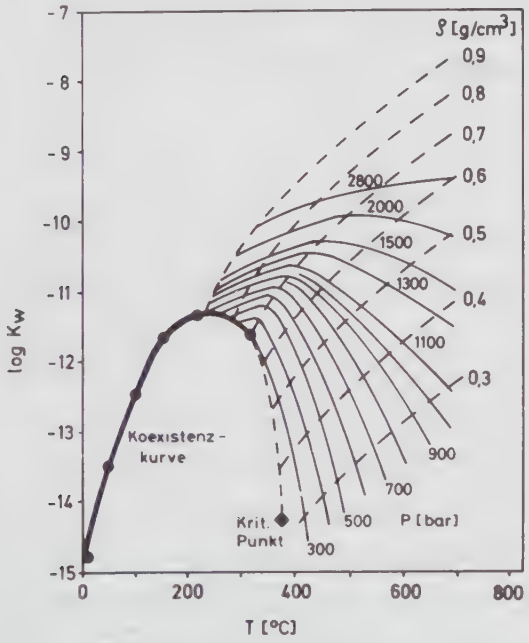
3.1. Grundlagen der Hydrothermalsynthese

Bei erhöhten Temperaturen und Drücken zeigt Wasser ein wesentlich geändertes Verhalten gegenüber Normalbedingungen. So vermag es viele bei Normalbedingungen praktisch wasserunlösliche Substanzen bei erhöhten Temperaturen und Drücken in merklicher Menge aufzulösen. Da dieses gesteigerte Lösungsvermögen temperaturabhängig ist, kann man durch Schaffung eines Temperaturgradienten eine Transportreaktion durchführen. Dabei wird die Substanz an Stellen besserer Löslichkeit aufgelöst und kristallisiert an Stellen geringerer Löslichkeit wieder aus. Ob die Stellen besserer Löslichkeit mit denen höherer Temperatur zusammenfallen oder nicht, hängt individuell von der zu transportierenden Substanz ab. Die Anwendung dieser verstärkten Lösungsfähigkeit des Wassers bei erhöhten Temperaturen und Drükken wird als Hydrothermalsynthese bezeichnet. Ursprünglich wurde dieses Verfahren von den Minera-

logen entwickelt und benutzt, um Reaktionen im Erdinneren nachvollziehen zu können. Hierbei wurde zunächst nur unterhalb der kritischen Temperatur des Wassers von hydrothermalen, darüber von pneumatolytischen Bedingungen gesprochen. Diese Unterscheidung ist jedoch in der Literatur nicht konsequent durchführt worden. Daher wird auch im folgenden darauf verzichtet. Heute wird die Hydrothermalsynthese in einigen Fällen bereits in der Technik dort angewandt, wo andere Kristallzüchtungsverfahren versagen. Dies ist insbesodere dann der Fall, wenn die gewünschte Phase beim Schmelzpunkt der Substanz nicht stabil ist oder die Substanz sich überhaupt nicht unzersetzt schmelzen läßt.

Die Änderung der physikalischen Eigenschaften des Wassers bei Zunahme von Temperatur und Druck ist recht vielfältig und durchläuft teilweise Extremwerte. Bei 25 C und 4000 bar ist die Dichte von Wasser nur um 13% größer als bei 25 C und 1 bar. Bei 800 C und 1 bar beträgt die Dichte von Wasser nur 0,00020 g cm^{-3}, sie steigt bei 800 C und 4000 bar aber auf 0,64 g cm^{-3}. Eine Dichte von 1 g cm^{-3} wird bei 800 C erst bei etwa 13000 bar erreicht[1]. Nach Messungen von Hamann und Linton[2] erhöht sich das Ionenprodukt von 10^{-14} Mol^2kg^{-2} bei Normalbedingungen auf 10^{-2} Mol^2kg^{-2} bei 1250 C und 200000 bar.

Die hervorragenden Lösungseigenschaften des Wassers beruhen nicht zuletzt auf seiner hohen Dielektrizitätskonstanten von etwa 80 bei Normalbedingungen. Bei den üblicherweise bei hydrothermalen **Synthesen** angewandten Bedingungen liegt die Dielektrizitätskonstante nur noch im Bereich von 10 bis 20.



Ionenprodukt des Wassers in Abhängigkeit von der Dichte, Temperatur und des Druckes

——— Messungen von Noyes[42)]
– – – Berechnungen von Franck[53)]
——— Messungen von Franck und Holzapfel[54)]

Abb. 1

Vergleichsweise beträgt die Dielektrizitätskonstante bei Normalbedingungen für Benzol 2,3, für Essigsäure 6,2 und für Äthanol 24,3[3]. Wasser kann demnach auch unter hydrothermalen Bedingungen als polares Lösungsmittel angesehen werden.

3.2. Vorhandene Hydrothermalanlage

Die zu Beginn der vorliegenden Arbeit vorhandene Hydrothermalapparatur (Prinzipskizze siehe Abb.2) und ihre Anwendung sei im folgenden beschrieben:

Um eine Reaktion zwischen Autoklavenmaterial und Probenmaterial zu vermeiden wird das Ausgangsmaterial in ein einseitig zugeschweißtes Edelmetallrohr (Innendurchmesser 4,5 mm) gegeben, dieses mit aqua bidest. vollständig aufgefüllt, das noch offene Ende des Rohres auf etwa 1 cm mit der Zange zugedrückt, das Rohr in flüssige Luft getaucht zum Einfrieren des Inhalts und anschließend mit dem Knallgasgebläse zugeschweißt. Das mit Substanz gefüllte, zugeschweißte Edelmetallrohr wird in einen aus ATS 351 (Deutsche Edelstahlwerke) gedrehten Autoklaven (Länge 257 mm, Außendurchmesser 38 mm, Bohrung 225 mm tief, Innendurchmesser 6,7 mm) eingebracht. Nach Auffüllen des Autoklaven mit Wasser wird er mit einer Sechskantmutter verschlossen und an das Leitungssystem der vorhandenen Druckapparatur angeschlossen. Mittels eines mit Preßluft betriebenen Verdichters wird über das Rohrlei-

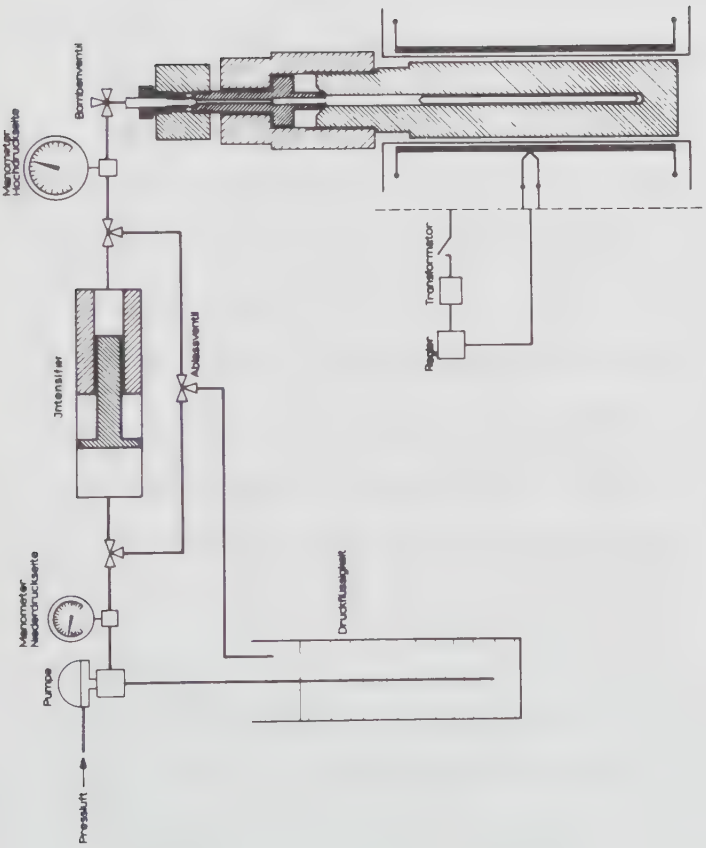


Abb.2 Hydrothermalanlage für Wasserdrücke bis 4000 bar

tungssystem der Hochdruckapparatur Wasser auf den Autoklaven gedrückt, bis der gewünschte Vordruck erreicht ist. Nach Schließen des in der Zuleitung befindlichen Ventils wird mindestens eine Stunde gewartet, um zu prüfen, ob der Anschluß des Autoklaven dicht ist. Wenn dies der Fall ist, wird der auf zwei Schienen verschiebbare Muffelofen über den Autoklaven geschoben und mit dem Aufheizen begonnen. Die gewünschte Ofentemperatur kann an einem Regeltransformator grob eingestellt werden; sie wird mittels Regler konstant gehalten. Während des Aufheizens steigt der Druck entsprechend der Temperatur noch weiter an. Sobald der Aufheizvorgang beendet ist, wird das vor jedem einzelnen Autoklaven angebrachte Ventil geschlossen. Die in der vorliegenden Arbeit angewandte Versuchsdauer betrug eine bis mehrere Wochen, der genaue Wert ist jeweils in den einzelnen Versuchsbeschreibungen angegeben.

Bei Versuchsende wird zunächst die Heizung abgeschaltet. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird der Muffelofen nach unten geschoben, der Druck abgelassen und der Autoklav geöffnet. Die Edelmetallrohre werden herausgenommen, der Länge nach aufgeschnitten und im Exsikkator getrocknet. Anschließend wird die Probe unter dem Stereomikroskop be-

trachtet und mittels Debye-Scherrer-Aufnahme identifiziert. Hieran schließen sich gegebenenfalls weitere physikalische und chemische Untersuchungsverfahren an.

3.3. Bestimmung der Innentemperatur der Autoklaven

Eine direkte Messung der im Inneren des Autoklaven herrschenden Temperaturen ist während des Versuchs nicht möglich. Bei der hier beschriebenen Apparatur wird während des Versuchs lediglich mit einem Thermoelement die Ofentemperatur gemessen und zur Regelung der Ofenheizung benutzt. Zur Messung der Innentemperaturen ist ein zweiter Versuch ohne Probensubstanz erforderlich. Hierfür wurde in der Werkstatt des Anorganisch-Chemischen Instituts der Universität Göttingen unter Leitung von Herrn Feinmechanikermeister Friedrichs ein besonderer Meßkopf für die Autoklaven entwickelt. Durch den Meßkopf sind drei Ni - CrNi - Mantelthermoelemente druckdicht durchgeführt (Abb.3). Es wurde zunächst versucht Eichkurven aufzustellen, die das Verhältnis der Innentemperaturen zur Ofentemperatur angeben. Eine derartige Eichkurve ist in Abb.4 wiedergegeben. Es zeigte sich jedoch, daß die Fertigungstoleranzen der handgewickelten Muffelöfen und der einzelnen Autoklaven zu groß sind, um eine allge-

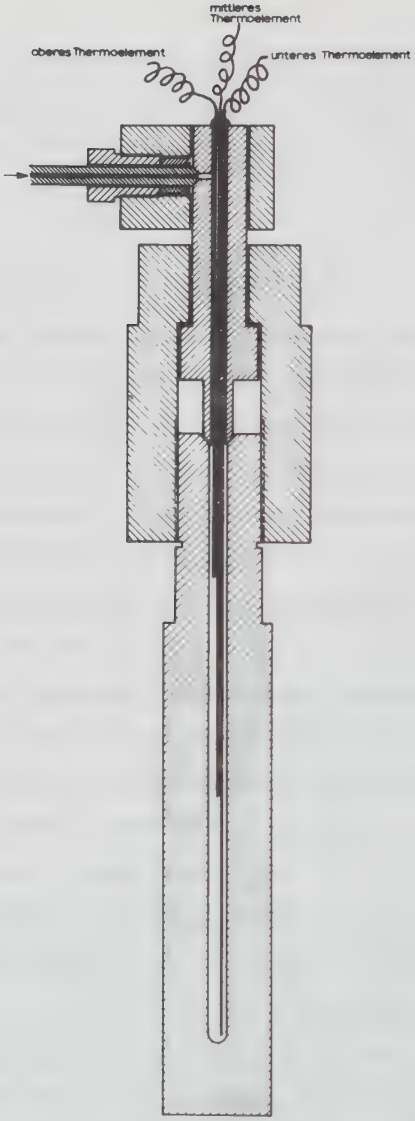


Abb.3 Hochdruckautoklav für Wasserdrücke bis 4 kbar mit eingesetztem Meßkopf zur Messung der Innentemperatur

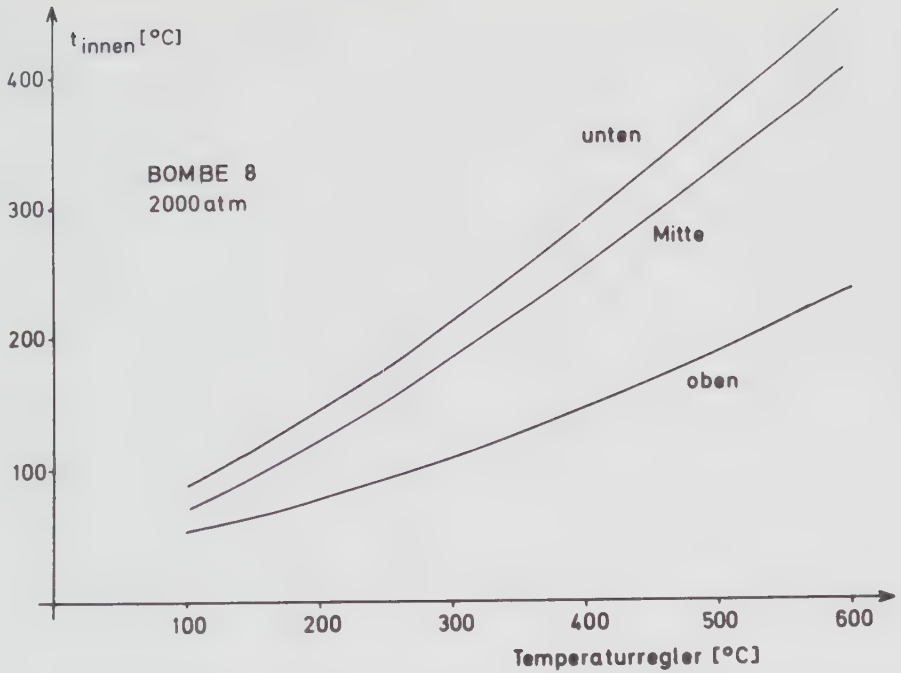


Abb. 4 Innentemperatur als Funktion der Ofentemperatur gemessen am Autoklaven Nr.8 bei 2000 bar Wasserdruck (Messung K.-H. Ognibeni)

meingültige Eichkurve für Autoklaven und Öfen gleicher Bauart aufstellen zu können. Auch ist das Heizverhalten der einzelnen Öfen durch Alterung der Wicklungen zeitlich nicht konstant. Es mußte daher im weiteren Verlauf dieser Arbeit auf die Erstellung von Eichkurven verzichtet werden. Statt dessen wurden die Innentemperaturen für die einzelnen Versuche jeweils in besonderen Messungen ermittelt.

4. Bisherige Arbeiten über höhere Silberoxide und Antimonoxide

4.1. Silberoxide

Im System Silber - Sauerstoff sind in der Literatur zahlreiche Verbindungen beschrieben worden, wobei für einen großen Teil hiervon die Existenz weder eindeutig bewiesen noch eindeutig widerlegt werden konnte. Folgende Oxide wurden beschrieben: Ag_2O, Ag_3O_2, Ag_4O_3, AgO_x, AgO, Ag_4O_5, Ag_3O_4, Ag_2O_3, AgO_2. In der älteren Literatur wurde noch ein Silberoxid Ag_4O beschrieben. Nach röntgenographischen Untersuchungen von G.R. Levi und A. Quilico[4] existiert ein derartiges Oxid jedoch nicht.

Am besten bekannt ist das Ag_2O. Man kennt hiervon zwei Phasen, eine kubisch flächenzentrierte ($a = 4{,}738$ Å)[5] und eine hexagonale ($a = 3{,}072$ Å, $c = 4{,}941$ Å)[6]. Birkenberg und Schwarzmann[7] berichten von der Darstellung einer weiteren Phase $AgO_{0,5-0,6}$ mit orthorhombischer Symmetrie ($a = 6{,}502$ Å, $b = 9{,}917$ Å und $c = 12{,}21$ Å). Ag_3O_2 soll sich bei 300 C an festem Silber durch Einwirkung von atomarem Sauerstoff bilden und beim Erwärmen im Vakuum auf 375 C wieder zersetzen[8]. Ag_4O_3 konnte bisher nur als zeitweilig auftretendes Zwischenprodukt beim Zerfall von Ag_2O_3 durch seine Röntgeninter-

ferenzen nachgewiesen werden. Es zerfällt sehr leicht unter Bildung von metallischem Silber. Dem Ag_4O_3 wird eine kubische Symmetrie mit einer Gitterkonstanten von a = 4,55 Å zugeordnet[9]. AgO_x konnte nach Gmelin[10] bislang nur in Form von Deckschichten erhalten werden. Nach Elektronenbeugungsaufnahmen[11] bildet es ein kubisch-flächenzentriertes Kristallgitter (a = 5,55 Å). Kürzlich gelang es jedoch, ein Silberoxid in Form dunkelvioletten polykristallinen Materials zu erhalten, das nach Röntgenpulveraufnahmen ein kubisch-flächenzentriertes Kristallgitter mit der Gitterkonstanten a = 5,55 Å bildet[12].

Die Darstellung von AgO wurde schon vor über hundert Jahren beschrieben[13]. Von Mendelejeff wurde es als Peroxid der Formel Ag_2O_2 aufgefaßt[14]. Brauner[15] sah es als salzartiges Oxid an, in dem Silber gleichzeitig ein- und dreiwertig auftritt (Ag^{I}_2O,$Ag^{III}_2O_3$). Barbieri zeigte 1906[16], daß AgO kein Peroxid ist. 1927 bestritt Barbieri[17], daß im AgO ein- und dreiwertiges Silber vorläge und schrieb ihm eine dem Tennorit CuO analoge Form zu. 1964 gab McMillan[18] für AgO ein monoklines Gitter der Raumgruppe C2/c mit viergleichartigen Silberpositionen an. Dies hatte er aus Röntgenpulveraufnahmen unter der Annahme einer Isomorphie von AgO und CuO (Tennorit) errechnet. Graff und Stadelmeier[19] und Scatturin et al.[20] erhielten gleichartige Ergebnisse. Die

Raumgruppe C2/c setzt jedoch vier gleichartige zweiwertige Ag^{2+}-Ionen voraus, die auf Grund ihrer Elektronenstruktur paramagnetisch sein müßten. Zwar fand Klemm 1931 einen schwachen Paramagnetismus[21]. Spätere Arbeiten weisen jedoch sämtlich auf diamagnetisches AgO hin[22) 23) 24)]. 1960 erschien eine neue Arbeit von McMillan[25)], in der das AgO als Ag(I)Ag(III)-Oxid aufgefaßt wird. Dem AgO kommt dann die Raumgruppe $P2_1/c$ zu. Die Struktur ist in Abb.5 dargestellt. Spätere Neutronenbeugungsmessungen[26)] ergaben das Fehlen jeglicher magnetischen Streuung und bestätigten damit den Diamagnetismus des AgO.

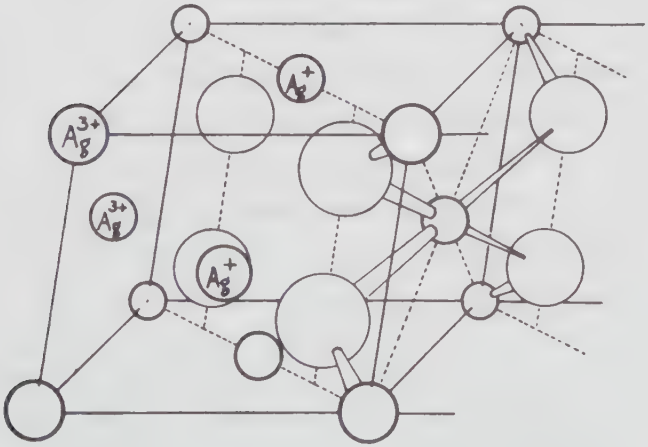


Abb. 5 Struktur von AgO nach McMillan[52)]

4.2. Antimonoxide

Über die Oxide des Antimons ist schon eine große Zahl von Arbeiten veröffentlicht worden. Thenart[27] nahm sechs verschiedene Oxidationsstufen des Antimons an. Proust[28) 29] bestritt die Existenz von sechs Oxidationsstufen und gab nur zwei an. Er ließ sich hierbei von der Auffassung leiten, Metalle würden nur zwei verschiedene Oxide bilden. Daher interpretierte er Versuche, die auf weitere Oxidationsstufen deuteten, dahingehend, daß hier eine Mischung der beiden Oxide vorläge. Berzelius[30) 31] gibt vier verschiedene Oxide an: Antimonsuboxyd, Antimonoxydul, weißes Antimonoxyd, gelbes Antimonoxyd. Zugleich schreibt er[32]:

„Keiner von den hier angeführten Versuchen hat ein völlig zuverlässiges Resultat ergeben, und ich habe niemals mit einer Materie, wo es so ausserordentlich schwer gewesen ist constante Resultate zu erhalten, gearbeitet."

Röntgenographisch wurden bis jetzt fünf verschiedene Antimonoxide nachgewiesen:

α-Sb_2O_3 ist kubisch (a = 11,152 Å)[33] und besteht aus Sb_4O_6-Molekülen. Die Elementarzelle enthält acht Sb_4O_6-Moleküle. β-Sb_2O_3 ist orthorhombisch in Form von Einkristallen bekannt (a = 4,911 Å, b = 12,46 Å, c = 5,412 Å, Raumgruppe Pccn)[34]. Hier liegt eine Kettenstruktur mit $(Sb_2O_3)_n$-Ketten vor.

Sb_2O_5 in wasserfreier Form konnte bis heute nicht dargestellt werden. Bei Versuchen zur Darstellung von wasserfreiem Sb_2O_5 wird oftmals von „Antimonsäure" (Sb_2O_5 mit variablem Wassergehalt) ausgegangen. Dabei kommt es stets zu einem Sauerstoffverlust, bevor alles Wasser ausgetrieben werden kann. Das beim Erhitzen von wasserhaltigem Antimonpentoxid entstehende erste nach thermoanalytischen Untersuchungen stabile Produkt wurde erstmals von Dihlström und Westgren[35] als Pyrochlorphase $Sb^{III}Sb^{V}_2O_6(OH)$ angesehen (a = 10,28 Å, Raumgruppe Fd3m). Dabei schlossen Dihlström und Westgren auf die Pyrochlorstruktur aus dem Vergleich des Röntgenpulverdiagramms des Abbauprodukts mit dem analogen Diagramm des $BiTa_2O_6F$, das Pyrochlorstruktur hat. Stewart et al.[36] bestreiten den Wasserstoffgehalt des Abbauprodukts und geben die Formel Sb_6O_{13} an. Hingegen lehnen Trifimov et al.[40] die Formel Sb_6O_{13} für die Antimonpyrochlorphase ab und nehmen einen Wasserstoffgehalt an. Es kann jedoch heute kein Zweifel mehr daran bestehen, daß alle bisher als wasserfreies Sb_2O_5 bezeichneten Substanzen - das gilt auch für die im Handel unter dieser Formel angebotenen Produkte und das in der ASTM - Kartei unter der Nr. 11-690 registrierte Sb_2O_5 - diese Bezeichnung zu Unrecht führen. Es handelt sich hier entweder um wasserhaltiges Sb_2O_5 („Antimonsäure"), Sb_6O_{13} bzw. $Sb_3O_6(OH)$ oder α-Sb_2O_4[36]. Ähnliches muß

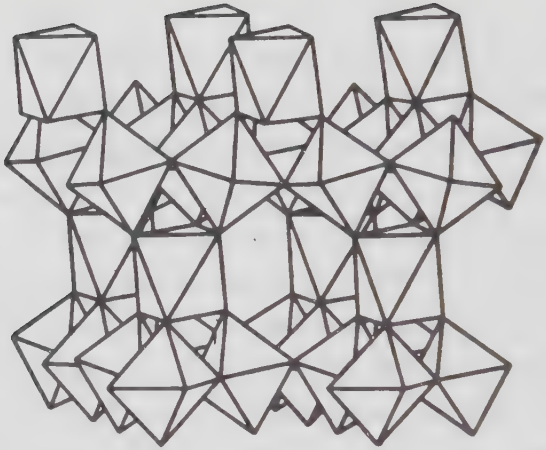


Abb. 6 Pyrochlorstruktur[55)]

von dem in neueren Arbeiten[38) 39)] als wasserfreies Sb_2O_5 bezeichneten Präparaten angenommen werden.

Erst nach längerem starkem Erhitzen der Antimonpyrochlorphase wird eine orthorhombische Phase erhalten, der die Formel Sb_2O_4 zugeschrieben wird. Die Bildung von Sb_2O_4 ist auch Grundlage eines Verfahrens zur gravimetrischen Bestimmung von Antimon. Hierbei wird in den Tabellenwerken zur Berechnung des Antimongehalts stets ein empirischer Faktor angegeben, d.h. es wird kein stöchiometrisch zusammengesetztes Sb_2O_4 gebildet. 1964 berichteten Rogers und Skapski[41)],

daß es ihnen gelungen sei, neben dem nur in Pulverform bekannten orthorhombischen Sb_2O_4, das sie nunmehr als α-Sb_2O_4 bezeichneten, ein kristallines β-Sb_2O_4 in Form von monoklinen Einkristallen darzustellen. Sie geben für die Umwandlung folgende Reaktionsgleichung an :

$$2\ \alpha\text{-}Sb_2O_4 \longrightarrow \underset{\text{(gasf.)}}{\alpha\text{-}Sb_4O_6} + O_2 \rightleftharpoons 2\ \underset{\text{(krist.)}}{\beta\text{-}Sb_2O_4}$$
$$\text{(fest)}$$

Die besten Ergebnisse erhielten sie bei 1130 C. Hegedüs et al.[37] bezweifeln jedoch, daß β-Sb_2O_4 in reiner Form erhalten werden könne. Es sei stets mit α-Sb_2O_4 verunreinigt.

1969 berichteten Gopalakrishnan und Manohar[43], daß es ihnen gelungen sei, Einkristalle von β-Sb_2O_3 in Einkristalle von α-Sb_2O_4 zu überführen durch achtstündiges Erhitzen an der Luft auf 490 C. 1974[44] und 1976[45] berichteten diese Autoren weitere Einzelheiten über diese topotaktische Reaktion, die nach ihren Ermittlungen reversibel verläuft.

5. Physikalische Untersuchungsmethoden[x)]

5.1. Röntgenmethoden

5.1.1. Pulvermethoden

Zur Anwendung kam die Debye - Scherrer - Technik in Form des asymetrischen Straumanisverfahrens mit einer Kamera der Firma Philips mit einem Durchmesser von 57,3 mm und einer Rundblende von 0,9 mm Öffnungsdurchmesser. Es wurde mit Nickel - gefilterter Kupfer-$K\alpha$-Strahlung gearbeitet, die mit einem Kreuzfocusrohr der Firma C.H.F. Müller bei 40 kV und 16 mA erzeugt wurde. Die Proben wurden in Mark-Kapillaren aus Spezialglas der Firma H. Hanff, Seesen bzw. der Firma Karl Hilgenberg, Malsfeld von 0,1 bzw. 0,2 mm Durchmesser gebracht und im allgemeinen während der Aufnahme elektromotorisch gedreht. In einigen Fällen kam eine Kamera der Firma Philips mit einem Durchmesser von 114,6 mm zur Anwendung. Wo dies der Fall ist, wird besonders darauf hingewiesen.

x) Dem geschäftsführenden Direktor des Anorganisch-Chemischen Instituts der Universität Göttingen, Herrn Prof. Dr. O. Glemser, danke ich für die Erlaubnis zur Benutzung von Institutseinrichtungen.

5.1.2. Einkristallaufnahmen

Für Weißenbergaufnahmen wurde eine Kamera der Firma Stoe benutzt. Die Aufnahmen erfolgten mit Nikkel - gefilterter Kupfer-Kα-Strahlung. Für Präzessionsaufnahmen stand eine Kamera der Firma Enraf - Nonius zur Verfügung. Die Präzessionsaufnahmen erfolgten mit Zirkon - gefilterter Molybdän-Kα-Strahlung. Die Einkristallaufnahmen wurden von Herrn Dr.J. Mohn ausgeführt.

5.2. Infrarotspektroskopische Untersuchungen

Für Infrarotaufnahmen stand ein Gitterspektrophotometer der Firma Perkin - Elmer vom Typ 180 zur Verfügung. Die Proben wurden nach der KBr-Preßtechnik bereitet. Die Ausführung der Aufnahmen lag in den Händen von Herrn Henneke.

6. Darstellung und Hydrothermalbehandlung von AgO nach den bisherigen Verfahren

6.1. Darstellung von polykristallinem AgO durch elektrolytische Oxidation

Jolly[46] beschreibt die Darstellung von AgO durch anodische Oxidation einer $AgNO_3$-Lösung. Dabei wird zunächst $Ag_7O_8NO_3$ gebildet. Dieses wird durch Kochen in Wasser zu AgO zersetzt.

Im einzelnen wurde folgendermaßen vorgegangen: In einem 250 ml Becherglas wurden 35 g $AgNO_3$ in 150 ml 1,5 M HNO_3 gelöst. Ein 2 cm breiter in die Lösung getauchter Platinstreifen diente als Anode. Als Kathodenraum diente ein Glasrohr von 2 cm lichtem Durchmesser, das am unteren Ende mit einer keramischen Filterplatte verschlossen war. Der Kathodenraum wurde mit 30 ml 10 M HNO_3 gefüllt. Hierein wurde ein 1 cm breites Platinblech als Kathode getaucht. Die ganze Anordnung wurde durch ein Eisbad gekühlt. Bei einem Strom von 3 A wurde zwei Stunden elektrolysiert. Der im Anodenraum ausgefallene Niederschlag von $Ag_7O_8NO_3$ wurde durch Glasfilter abfiltriert und mit aqua bidest. gewaschen. Das Debye-Scherrer-Diagramm zeigt Tab.7. Durch zweistündiges Kochen in bidestilliertem Wasser wurde das erhaltene $Ag_7O_8NO_3$ in AgO überführt. Das AgO wurde abfiltriert und im Exsikkator getrocknet. Die Debye-Scherrer-Aufnahme zeigt Tab.8.

Tab.7: Debye-Scherrer-Diagramm von $Ag_7O_8NO_3$ (eigene Darstellung) im Vergleich mit den Angaben der ASTM-Kartei (Karte Nr. 6-0434)

eigenes Produkt			ASTM - Kartei	
Int.	ϑ	d(Å)	Int.	d(Å)
20	7,9	5,6	10	5,73
20	8,9	5,0	6	4,96
10	12,7	3,5	4	3,50
			2	2,980
100	15,8	2,83	100	2,856
80	18,2	2,47	45	2,474
40	19,8	2,28	12	2,270
10	20,3	2,22	4	2,213
20	22,7	1,998	4	2,019
10	23,9	1,903	2	1,903
90	26,2	1,746	40	1,749
10	27,6	1,664	4	1,672
10	27,9	1,647	4	1,649
10	29,6	1,561	2	1,564
			<1	1,508
80	31,2	1,488	35	1,491
50	32,7	1,427	16	1,428
10	33,8	1,386	2	1,385
			2	1,372
5	34,9	1,347		
5	35,8	1,318	2	1,322
5	36,6	1,293		
30	38,6	1,236		
5	39,7	1,207		
60	42,9	1,132		
70	44,2	1,106		
60	49,8	1,009		
60	54,1	0,952		

Tab.8: Debye-Scherrer-Diagramm von AgO (eigene Darstellung) im Vergleich mit den Angaben der ASTM-Kartei (Karte Nr. 14-646)

eigenes Produkt			ASTM - Kartei	
Int.	ϑ	d(Å)	Int.	d(Å)
			2	2,95
100	16,2	2,76	100	2,797
			80	2,776
40	17,2	2,60	20	2,626
100	18,7	2,40	65	2,421
50	19,8	2,27	20	2,287
			<1	2,136
			<1	1,910
			<1	1,859
20	26,3	1,748	25	1,743
40	27,1	1,691	20	1,703
30	27,4	1,674	10	1,676
40	28,4	1,620	10	1,622
30	31,6	1,470	8	1,477
20	32,0	1,454	10	1,460
20	32,2	1,446	8	1,453
10	33,0	1,414	4	1,422
10	33,3	1,403	6	1,409
20	33,7	1,388	12	1,397
10	34,0	1,377	6	1,386
10	34,8	1,350	2	1,353
10	36,2	1,304	2	1,311
20	39,8	1,204	4	1,208
5	42,5	1,140	2	1,142
10	43,3	1,123	2	1,126

6.2. Versuche zur Darstellung von AgO-Einkristallen durch kontrollierte Elektrolyse von $AgNO_3$-Lösungen

Nach Cotton - Wilkinson[47] läßt sich AgO in Form von Einkristallen durch kontrollierte Elektrolyse von 2 M $AgNO_3$-Lösungen darstellen. Die dort zitierte Originalarbeit[48] berichtet bisher als einzige von der Darstellung von AgO-Einkristallen. Hiernach wurde eine 2 M $AgNO_3$-Lösung mit einer Kathode aus rostfreiem Stahl und einer Graphitanode bei 12 V Spannung und 25 °C elektrolysiert. Die Graphitanode tauchte in ein Reagenzglas, das 3 cm über dem Boden ein seitliches Loch mit einem Durchmesser von 5 mm hatte. Während der Elektrolyse wuchsen auf der Graphitanode in Richtung auf das Loch im Reagenzglas nadelförmige Kristalle, die, wenn ihr Gewicht zu groß wurde, nach unten abfielen. Dieser Versuch wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit mehrfach durchgeführt. Die Debye-Scherrer-Aufnahmen der Kristalle zeigten stets die Linienfolge von $Ag_7O_8NO_3$. AgO-Einkristalle konnten in keinem Falle erhalten werden. Nach der Versuchsanordnung steht außer Zweifel, daß auch in der oben genannten Arbeit[48] als Elektrolyseprodukt $Ag_7O_8NO_3$ erhalten wurde.

6.3. Hydrothermalbehandlung von polykristallinem AgO in der bisherigen Hydrothermalanlage

2 g AgO wurden in ein einseitig zugeschweißtes Goldrohr eingefüllt, das Rohr mit aqua bidest. aufgefüllt, mit der Flachzange zugedrückt, in flüssiger Luft eingefroren und mit dem Knallgasgebläse zugeschweißt. Die Probe wurde 14 Tage im Temperaturgradienten von 68 °C nach 46 °C bei einem Druck von 3700 bar hydrothermal behandelt. Nach Versuchsende wurde das Goldrohr der Länge nach aufgeschnitten und im Exsikkator bei Normaldruck getrocknet. Unter dem Stereomikroskop konnte eine gewisse Verbesserung der Kristallinität der Substanz festgestellt werden, ohne daß Einkristalle aufgetreten wären. Die ausgeführte Debye-Scherrer-Aufnahme zeigte die Linienfolge von AgO.

Der Versuch wurde bei einem Temperaturgradienten von 85 °C nach 56 °C wiederholt. Die Debye-Scherrer-Aufnahme ergab Ag_2O kubisch; AgO-Linien traten keine mehr auf (siehe Tab. 9). Es muß angenommen werden, daß unter den zuletzt gewählten Bedingungen der Zersetzungsdruck des AgO bereits zu hoch ist. Bei einem weiteren Versuch im Gradienten von 68 °C nach 46 °C und einer Versuchsdauer von vier Wochen wurde das gleiche Ergebnis wie bei einer Versuchsdauer von 14 Tagen unter sonst gleichen Bedingungen erhalten.

Tab.9 Debye-Scherrer-Diagramm des bei der Hydrothermalbehandlung von AgO im Temperaturgradienten von 85 °C nach 56 °C erhaltenen Ag_2O (kubisch) im Vergleich mit der ASTM - Karte Nr. 12-793

eigenes Produkt			ASTM - Kartei	
Int.	ν	d(Å)	Int.	d(Å)
			4	3,348
100	16,6	2,70	100	2,734
80	19,2	2,34	35	2,367
60	27,7	1,657	18	1,674
50	32,9	1,418	12	1,427
20	34,8	1,350	6	1,367
10	39,7	1,206	<1	1,184
			4	1,086
			2	1,059
			2	0,9667
			2	0,9115

Da nach den vorangegangenen Versuchen eine Steigerung der Temperatur zur Erhöhung der Löslichkeit nicht möglich war, wurde nunmehr nach geeigneten Mineralisatoren gesucht. Als Mineralisatoren bezeichnet man Stoffe, die bei hydrothermalen Bedingungen die Löslichkeit der zu kristallisierenden Substanz erhöhen. Die Reaktion muß reversibel verlaufen, damit die gewünschte Substanz im Temperaturgradienten auch wieder auskristallisieren kann.

Zunächst wurde mit einer KOH-Lösung vom pH 8 in einem Temperaturgradienten von 79 °C nach 71 °C gearbeitet bei 14 Tagen Versuchsdauer. Bei Versuchsende lag polykristallines AgO vor, Einkristalle wurden nicht gebildet. Der Versuch wurde bei Temperaturgradienten von 86 °C nach 56 °C sowie von 92 °C nach 59 °C wiederholt. In beiden Fällen wurde wiederum nur polykristallines AgO erhalten. Bei einem Gradienten von 100 °C nach 64 °C erfolgte Zersetzung zu Ag_2O kubisch und Ag_2O orthorhombisch. Von letzterem hatten sich Einkristalle gebildet. Da demnach eine KOH-Lösung vom pH 8 als Mineralisator nicht ausreichte, wurden die Versuche mit 0,1 N und 0,5 N NaOH im Temperaturgragienten von 92 °C nach 59 °C wiederholt. Bei Versuchsende lag in beiden Fällen polykristallines AgO vor. Weiter wurde 0,2 N und 1 N NH_3-Lösung bei einem Gradienten von 79 °C nach

53°C angewandt. Hierbei wurde ein etwas gröber kristallines Material erhalten. Zur Erzielung besserer Ergebnisse wurde die Steigerung der NH_3-Konzentration als wünschenswert erachtet. Beim Ansetzen eines Versuchs mit 2 N NH_3-Lösung kam es zu einer starken Erwärmung der Probe. Im Inneren des zum Zuschweißen in flüssiger Luft eingefrorenen Goldrohrs entwickelte sich nach dem Auftauen ein so großer Gasdruck, daß das Rohr wieder aufplatzte. Beim weiteren Hantieren mit diesem Goldrohr kam es zu einer Explosion, wobei das Rohr an den Enden und in der Mitte aufgerissen wurde. Es wird angenommen, daß es hier zur Bildung des äußerst explosiven Ag_3N [49] gekommen ist, etwa nach folgenden Gleichungen:

$$6\ AgO + 2\ NH_3 \longrightarrow 3\ Ag_2O + N_2 + 3\ H_2O$$

$$3\ Ag_2O + 2\ NH_3 \longrightarrow 2\ Ag_3N + 3\ H_2O$$

Wegen der Gefährlichkeit des Ag_3N wurde auf weitere Versuche mit NH_3 als Mineralisator verzichtet. Die Anwendung von 1 N und 5 N NaOH-Lösung als Mineralisator führte ebenfalls nicht zur Bildung der gewünschten AgO-Einkristalle.

7. Anwendung erhöhter Sauerstoffdrücke bei der Hydrothermalsynthese

Eine Reihe höherer Oxide hat einen so hohen Sauerstoffdissoziationsdruck, daß eine Kristallzüchtung unter den üblichen hydrothermalen Bedingungen nicht zum Erfolg führt. Um dem Sauerstoffdissoziationsdruck entgegenzuwirken, schien es wünschenswert, einen Sauerstoffgegendruck vorzugeben. Dies ist nur mit einer gänderten Versuchsanordnung möglich:

Damit der Sauerstoff auf die Probensubstanz einwirken kann, muß auf das Einschweißen der Substanz in ein Edelmetallrohr verzichtet werden. Hierdurch jedoch wird neben der gewünschten Reaktionsmöglichkeit zwischen Probensubstanz und Sauerstoff auch die Reaktionsmöglichkeit zwischen Sauerstoff und Autoklavenmaterial einerseits und zwischen Autoklavenmaterial und Probenmaterial andererseits geschaffen. Es wäre deshalb wünschenswert, den Autoklaven innen mit einem gegen Probenmaterial und Sauerstoff unter Reaktionsbedingungen inerten Material auszukleiden. Daher wurden zunächst Versuche durchgeführt, bei denen die Beständigkeit verschiedener Materialien unter hydrothermalen Bedingungen in Gegenwart erhöhter Sauerstoffdrücke untersucht wurde.

Für Hydrothermalversuche bei erhöhten Sauerstoffdrücken sind die bisher benutzten Autoklaven mit einem Innendurchmesser von nur 6,7 mm schlecht geeignet (Volumen nur rund 8 ml). Es wurden daher in der Werkstatt des Anorganisch - Chemischen Instituts der Universität Göttingen neue Autoklaven aus ATS 340 angefertigt mit einem Außendurchmesser von 53 mm, einer Bohrung von 270 mm Tiefe und 20 mm Durchmesser. Das zur Verfügung stehende Volumen beträgt demnach rund 85 ml. Für die Autoklaven wurden besondere Öfen gewickelt, die mit drei in verschiedener Höhe angeordneten Heizwicklungen ausgerüstet sind. Für jede Heizwicklung ist ein besonderes Thermoelement eingebaut; für jede Wicklung ist ein eigener Regler vorhanden. Durch unterschiedliches Beheizen der drei Wicklungen kann die Größe des Temperaturgradienten variert werden. Die Anordnung ist in Abb. 10 dargestellt. Die Aufhängung der Öfen ermöglicht verschiedene Autoklavenneigungen. In der vorliegenden Arbeit wurde nur mit stehendem Autoklaven gearbeitet.

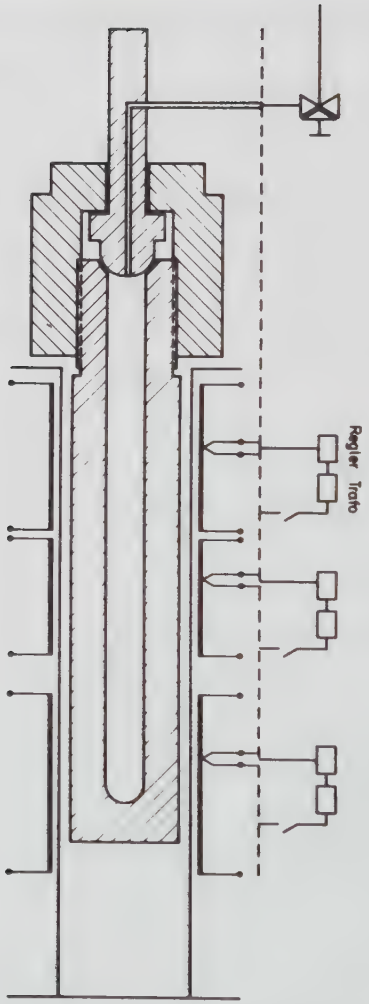


Abb. 10 85 ml - Autoklav für Gesamtdrücke bis 2 kbar und Muffelofen mit drei getrennten Heizwicklungen

8. Materialbeständigkeit unter hydrothermalen Bedingungen in Gegenwart erhöhter Sauerstoffdrücke

8.1. Untersuchung einzelner Materialien

8.1.1. Silber

Ein 17 cm langes Silberrohr wurde mit 40 ml aqua bidest. in einen Autoklaven gegeben und ein Sauerstoffdruck von 150 bar aufgegeben. Die Ofentemperatur wurde allmählich gesteigert bis nach drei Tagen Innentemperaturen von 360°C unten, 326°C in der Mitte und 315°C oben erreicht waren. Diese Temperaturen wurden vier Tage gehalten und dann abgeschaltet. Nach dem Öffnen des Autoklaven fand sich an der Innenwand sowie auf dem Boden eine schwarze polykristalline Substanz; das eigesetzte Silberrohr war bis auf einen kleinen Rest wegreagiert. In der schwarzen Substanz wurden Silber und Nickel analytisch nachgewiesen. Im Debye-Scherrer-Diagramm konnte ein Teil der Linien dem metallischen Silber zugeordnet werden.

Der Versuch wurde mit einem 15 cm langem Silberrohr und 50 ml aqua bidest. wiederholt. Es wurde eine Woche im Temperaturgradienten von 237°C (unten) über 225°C nach 180°C (oben) behandelt. Bei Versuchsende war das Silberrohr fast völlig verschwunden. Das Debye-Scherrer-Diagramm zeigte unter anderem Linien von Ag_2O kubisch.

8.1.2. Gold

Ein 16 cm langes Goldrohr wurde mit 50 ml aqua bidest. in einen Autoklaven gegeben und ein Sauerstoffdruck von 140 bar aufgedrückt. Im Temperaturgradienten von 360°C (unten) über 326°C nach 315°C (oben) wurde 14 Tage hydrothermal behandelt. Das Goldrohr war bei Versuchsende noch vorhanden. Daneben hatte sich eine größere Menge eines rotbraunen kristallinen Niederschlages gebildet, dessen Aufschlämmung etwas glitzerte. In einer in HCl gelösten Probe des Niederschlages konnte Nickel nachgewiesen werden. Im oberen Teil des Autoklaven hatte sich, etwa 1,5 cm vom oberen Rand beginnend, auf rund 4 cm Länge eine golden glänzende Schicht gebildet, die beim Berühren abplatzte. Die Debye-Scherrer-Aufnahme zeigte metallisches Gold an.

8.1.3. Platin

Ein Platinblech wurde mit 50 ml aqua bidest. in einen Autoklaven gegeben und ein Sauerstoffdruck von 200 bar aufgedrückt. Es wurde 14 Tage ein Temperaturgradient von 360°C (unten) über 326°C nach 315°C (oben) angewandt. Bei Versuchsende war das Platinblech noch vorhanden. Auf ihm hatten sich gelbe Kristalle abgeschieden, die sich in Salzsäure zu einer grünen Lösung auflösten. In dieser Lösung konnte mit Diacetyldioxim Nickel nachgewiesen werden.

Im Autoklaven hatte sich im unteren Teil eine gelbe bis bräunliche Substanz abgeschieden, die ebenfalls nickelhaltig war. Auch die Flüssigkeit aus dem Autoklaven war gelb gefärbt und enthielt Nickel.

8.1.4. Kupfer

Ein Kupferrohr (22,26 g) wurde mit 50 ml aqua bidest. in einen Autoklaven gegeben und ein Sauerstoffdruck von 150 bar aufgedrückt. Eine Woche wurde ein Temperaturgradient von 360°C (unten) über 326°C nach 315°C (oben) angewandt. Bei Versuchsende hatte sich auf dem Kupferrohr ein dunkler Beschlag abgesetzt; das Rohr wog jetzt 22,75 g. Die Flüssigkeit im Autoklaven war gelb gefärbt, in Höhe des Flüssigkeitsrandes hatte sich ein rötlicher Niederschlag abgeschieden.

8.1.5. Messing

Der vorangehende Versuch wurde mit einer Messingstange (12,23 g) wiederholt. Bei Versuchsende betrug seine Masse nur noch 12,17 g. Im Autoklaven hatte sich ein rötlicher kristalliner Niederschlag gebildet. Die Flüssigkeit war gelb gefärbt, es konnte darin kein Nickel nachgewiesen werden.

8.1.6. Nickel

Ein weiterer entsprechender Versuch wurde mit einem Nickelrohr (16,94 g) ausgeführt. Bei Versuchsende hatte sich auf dem Nickelrohr (jetzt 16,99 g) ein rotbrauner Niederschlag abgesetzt. Wie in den vorhergehenden Versuchen hatte sich im Autoklaven ein rotbrauner Niederschlag abgesetzt und die Flüssigkeit war gelb gefärbt; im Niederschlag konnte Nickel nachgewiesen werden.

8.1.7. Automatenstahl

Bei einem gleichartigen Versuch mit Automatenstahl blieb dessen Masse unverändert. Die Flüssigkeit war gelb gefärbt; es hatte sich ein gelbbrauner glitzernder Niederschlag abgeschieden.

8.1.8. Aluminium

Bei Verwendung einer Aluminiumstange trat eine vollständige Reaktion ein. Sie war der Länge nach in zahlreiche keilförmige Segmente zerfallen und vollständig weiß gefärbt. Die Debye-Scherrer-Aufnahme zeigte γ-AlOOH (Böhmit) an. Ein farbiger Niederschlag hatte sich hier nicht gebildet, das Wasser war jedoch gelb gefärbt.

8.2. Beständigkeit der Mantelthermoelemente

Wie im Abschnitt 3.3 ausgeführt, ist für jeden Versuch eine gesonderte Messung der Innentemperatur erforderlich. Während der Temperaturmessung ist der Autoklav mit der gleichen Menge Wasser gefüllt wie bei der Hydrothermalbehandlung. Anfangs wurde auch der gleiche Sauerstoffvordruck gewählt. Bei diesem Vorgehen waren die Thermoelemente jedoch schon nach wenigen Messungen nicht mehr weiter zu verwenden, da der Schutzmantel wegreagierte. Aus diesem Grunde wurde bei den späteren Messungen statt Sauerstoff Stickstoff gewählt. Hierdurch konnte eine größere Lebensdauer der Thermoelemente erreicht werden.

8.3. Ergebnisse der Materialuntersuchungen

Die vorangegangenen Materialuntersuchungen ergaben, daß es sich bei der Hydrothermalsynthese unter Anwendung erhöhter Sauerstoffdrücke um ein Verfahren mit extrem hoher Reaktionsfähigkeit handelt. Es wäre wünschenswert, die Autoklaven innen mit einem unter Reaktionsbedingungen inerten Material auszukleiden. Die technischen Probleme einer solchen Auskleidung konnten bis jetzt jedoch nicht gelöst werden. Es gelang lediglich, einen Autoklaven elektrolytisch zu verchromen. Die Chromschicht wird jedoch unter Reaktionsbedingungen angegriffen.

Dabei geht Chrom als Chromat in Lösung. Um die Reaktion zwischen Probenmaterial und Autoklavenwand so gering wie möglich zu halten, wurden die Probesubstanzen in einseitig zugeschweißte Goldröhrchen (Innendurchmesser 5 mm) eingefüllt, diese mit aqua bidest. aufgefüllt und dann oben nur leicht zusammengedrückt.

9. Hydrothermalbehandlung von AgO bei erhöhten Sauerstoffdrücken

9.1. Hydrothermalversuche bei Sauerstoffvordrücken bis 150 bar ohne Wasservordruck

Für die folgenden Versuche wurden 17 cm lange Goldrohre gewählt, die AgO-Einwaage betrug 1,5 g. Bei den ersten Versuchen wurden die Autoklaven mit 40 ml aqua bidest. gefüllt. Dies hat zur Folge, daß die Öffnung des Goldrohres sich bei Versuchsbeginn oberhalb der Wasseroberfläche im Gasraum befindet. Zunächst wurde mit einem Sauerstoffvordruck von 10 bar gearbeitet. Der erste Versuch wurde in einem Temperaturgradienten von 70°C (unten) über 65°C nach 42°C (oben) ausgeführt mit 14 Tagen Dauer. Bei Versuchsende lag polykristallines AgO vor. Im nächsten Versuch wurde ein Temperaturgradient von 82°C (unten) über 78°C nach 53°C angewandt. Die Debye-Scherrer-Aufnahme des Produkts zeigte das Spektrum von Ag_2O kubisch, in dem noch schwach die AgO-Linien zu erkennen waren. Bei den folgenden Versuchen wurden jeweils 60 ml aqua bidest. in den Autoklaven gegeben. Damit befand sich die Öffnung des Goldrohrs bei Versuchsbeginn unterhalb der Wasseroberfläche. Im Temperaturgradienten von 82°C (unten) über 78°C nach 53°C (oben) wurden nunmehr nach ebenfalls 14 Tagen Reaktionsdauer etwa gleiche Mengen

AgO und Ag_2O kubisch erhalten. Nach einer Erhöhung des Sauerstoffvordrucks auf 150 bar bei sonst gleichen Bedingungen zeigte das Debye-Scherrer-Diagramm nur noch AgO-Linien. Dennoch war das Goldrohr bei Versuchsende außen versilbert. Bereits bei einer Senkung des Sauerstoffvordrucks auf 130 bar trat neben AgO wieder Ag_2O kubisch auf. Bei Temperaturgradienten von 96°C (unten) über 90°C nach 66°C (oben), von 109°C über 102°C nach 78°C sowie von 134°C über 128°C nach 100°C und einem Sauerstoffvordruck von 150 bar erfolgte stets vollständige Zersetzung zu Ag_2O kubisch.

Während AgO bei den Versuchen ohne erhöhten Sauerstoffdruck bei 3700 bar indirektem Wasserdruck bis 92°C stabil blieb, war dies bei den Versuchen mit Sauerstoffvordrücken bis 150 bar nur bis 82°C der Fall. Wenn die Anwendung eines erhöhten Sauerstoffdrucks überhaupt einen Vorteil bringen sollte, mußte also der Gesamtdruck entscheidend erhöht werden.

9.2. Hydrothermalversuche bei Sauerstoffvordrücken von 150 bar und zusätzlichem Wasservordruck

Beim Arbeiten mit Sauerstoff unter höheren Drücken sind verschiedene Unfälle bekannt geworden, deren genaue Ursachen meist nicht geklärt werden konnten. Um das Risiko auf ein vertretbares Maß zu verringern, wurde von der Institutswerkstatt für die folgenden Versuche eine besondere Druckanlage in einem durch dicke Betonwände abgetrennten besonderen Druckraum erbaut. Sämtliche während des Versuchs erforderlichen Bedienungshandlungen erfolgen vom Nachbarraum über Fernbedienung. Auf Grund der besonderen konstruktiven und räumlichen Gegebenheiten kann mit dieser Versuchsanordnung jeweils nur ein einziger Versuch ausgeführt werden. Hierdurch wurde die Gesamtzahl der möglichen Versuche stark begrenzt. Bei dieser Apparatur wird zunächst auf den Autoklaven ein Sauerstoffdruck von 150 bar aufgegeben (entnommen einer handelsüblichen Sauerstoffgasflasche) und anschließend über einen Verdichter noch ein Wasserdruck bis zu einem Gesamtdruck von 1000 bar. Der prinzipielle Aufbau ist in Abb. 11 wiedergegeben.

Bei den folgenden Versuchen wurden 15 cm lange einseitig zugeschweißte Goldrohre verwendet, in die 1,5 g AgO eingefüllt war. Die Goldrohre wurden

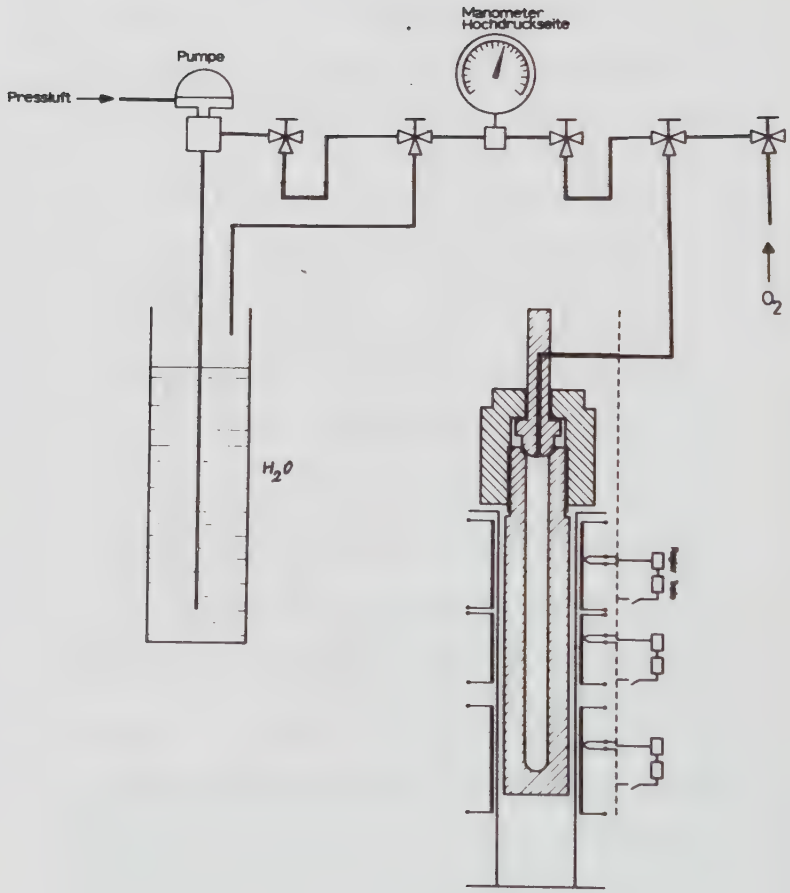


Abb. 11 Neu entwickelte Hydrothermalanlage für Versuche bei Sauerstoffvordrücken bis 150 bar und Gesamtdrücken bis 1000 bar

mit aqua bidest. aufgefüllt, oben leicht zusammengedrückt und in den Autoklaven eingebracht. Ohne weiteren Wasserzusatz wurden die Autoklaven verschlossen und mit der Druckanlage verbunden. Im ersten Versuch wurde im Temperaturgradienten von 70°C (unten) über 63°C nach 60°C (oben) bei einem Gesamtdruck von 800 bar 10 Tage hydrothermal behandelt. Bei Versuchsende lag polykristallines AgO vor. Im zweiten Versuch wurde ein Temperaturgradient von 82°C (unten) über 72°C nach 69°C (oben) angewandt. Die Debye-Scherrer-Aufnahme zeigte neben dem AgO-Diagramm noch zwei zusätzliche Linien. Schließlich wurde bei einem Temperaturgradienten von 92°C (unten) über 81°C nach 78°C (oben) nur noch Ag_2O kubisch erhalten. Es konnte demnach nicht die Temperatur erreicht werden, bis zu der AgO im beidseitig zugeschweißten Goldrohr stabil blieb. Hier müssen allerdings auch die zusätzlichen Reaktionsmöglichkeiten mit dem Autoklavenmaterial bei Verwendung des offenen Goldrohrs in Betracht gezogen werden.

10. Hydrothermale Behandlung von Antimonoxiden und Antimonoxidhydraten bei erhöhten Sauerstoffdrücken

10.1. Hydrothermalbehandlung von Präparat OIII bei erhöhtem Sauerstoffdruck

Zunächst wurde von einem vorhandenen höheren Antimonoxid mit der Bezeichnung OIII ausgegangen, das durch Oxidation von Sb_2O_3 (Merck p.a.) mit konzentrierter Salpetersäure erhalten worden war und dessen Debye-Scherrer-Diagramm diffuse Linien von α-Sb_2O_4 zeigte.

Im Versuch 901 wurden 2 g des Präparats OIII in ein 15 cm langes einseitig zugeschweißtes Goldrohr eingefüllt, das Rohr mit aqua bidest. aufgefüllt und oben so zusammengedrückt, daß noch eine Öffnung verblieb. Das Goldrohr wurde in einen 85 ml-Autoklaven eingebracht, 50 ml aqua bidest. hinzugefügt und der Autoklav verschlossen. Es wurde ein Sauerstoffvordruck von 150 bar aufgedrückt und 16 Tage im Temperaturgradienten von 437°C (unten) über 396°C nach 362°C (oben) hydrothermal behandelt. Nach dem Abkühlen wurde der Druck abgelassen. Das Wasser im Autoklaven hatte sich gelb gefärbt. Das Goldrohr wurde der Länge nach aufgeschnitten und an der Luft getrocknet. Die eingesetzte Substanz hatte sich vollständig zu weißen rhombischen Kristallen mit ca. 0,1 mm Kantenlänge umgesetzt. Zum oberen Ende der Probe hin hatten

die Kristalle auf etwa 0,5 cm Länge eine schmutzig gelbbraune Färbung. Einige Milligramm wurden gepulvert und mit ihnen eine Debye-Scherrer-Aufnahme (Kameraradius 114,6 mm) ausgeführt. Es wurde ein sehr linienreiches Spektrum erhalten, das gegen höhere Beugungswinkel diffus wurde. Eine deutliche Verbesserung der Aufnahmen konnte erreicht werden, wenn die Substanz nur ganz schwach zerstoßen wurde. Eine solche Aufnahme ist in Tab. 12 wiedergegeben. Ein Vergleich mit den in der ASTM-Kartei wiedergegebenen Werten für Antimonverbindungen ergab keine Übereinstimmung mit einer bekannten Substanz.

Der Versuch wurde unter der Nr. 902 bei 21 Tagen Versuchsdauer wiederholt unter sonst gleichen Bedingungen. Es wurden gleichartige Kristalle erhalten, deren Debye-Scherrer-Diagramm mit dem von Versuch 901 übereinstimmte. Ein weiterer gleichartiger Versuch (Nr. 903) wurde bei nur 8 Tagen Versuchsdauer im Gradienten von 437°C (unten) über 395°C nach 326°C (oben) durchgeführt. Auch hier wurden gleichartige Kristalle erhalten, deren Pulverdiagramm mit dem von Versuch 901 übereinstimmte.

Um festzustellen, ob zur Bildung der Kristalle vom Typ 901 die Anwesenheit von Sauerstoff bei der Hydrothermalbehandlung erforderlich ist, wurde Versuch 903 mit 180 bar Argonvordruck an Stelle von

Tab.12 Debye-Scherrer-Diagramm der im Versuch 901 erhaltenen Kristalle aufgenommen mit einer Kamera mit 114,6 mm Durchmesser

Int.	4ϑ	ϑ	d(Å)
80	21,38	5,35	8,28
10	35,59	8,90	4,98
5	41,48	10,37	4,28
20	42,53	10,63	4,18
10	45,64	11,41	3,90
10	51,42	12,86	3,46
5	52,37	13,09	3,40
100	54,57	13,64	3,27
80	58,76	14,69	3,04
100	63,36	15,84	2,824
20	67,46	16,87	2,657
5	68,90	17,23	2,603
10	70,08	17,52	2,561
5	71,36	17,84	2,516
40	72,84	18,21	2,467
30	74,24	18,56	2,422
30	75,68	18,92	2,378
5	79,61	19,90	2,265
10	80,92	20,23	2,229
30	86,22	21,56	2,098
10	87,40	21,85	2,071
50	93,30	23,33	1,9470
20	95,90	23,98	1,8972
5	98,42	24,61	1,8515
40	101,75	25,44	1,7948
100	104,10	26,03	1,7570
30	105,27	26,32	1,7388
10	106,37	26,59	1,7221

Tab.12 (Fortsetzung)

Int.	4ϑ	ϑ	d(Å)
50	107,03	26,76	1,7123
20	108,32	27,08	1,6934
30	109,37	27,34	1,6784
40	111,97	27,99	1,6425
5	114,00	28,50	1,6156
10	117,62	29,41	1,5701
30	120,66	30,17	1,5342
30	121,61	30,40	1,5233
20	124,46	31,12	1,4918
10	125,15	31,29	1,4844
5	126,97	31,74	1,4653
10	129,21	32,30	1,4426
10	130,99	32,75	1,4251
10	131,96	32,99	1,4158
20	133,66	33,42	1,3999
20	136,14	34,04	1,3773

Sauerstoffdruck bei 12 Tagen Versuchsdauer wiederholt (Versuch 904). Trotz der längeren Zeit wurde hier lediglich polykristallines α-Sb_2O_4 erhalten.

Zur Abgrenzung der Versuchsbedingungen wurde bei Versuch 906 fünf Tage ein Temperaturgradient von 302°C (unten) über 287°C nach 261°C (oben) bei 140 bar Sauerstoffvordruck angewandt. Hier wurde lediglich α-Sb_2O_4 erhalten.

Bei Versuch 908 kam ein Temperaturgradient von 348°C (unten) über 325°C nach 305°C (oben) bei 140 bar Sauerstoffvordruck und 20 Tagen Versuchsdauer zur Anwendung. Hier entstanden wieder Kristalle vom Typ 901.

Die höchsten Temperaturen kamen bei Versuch 909 mit 450°C unten, 405°C in der Mitte und 368°C oben bei 20 Tagen Versuchsdauer und einem Sauerstoffvordruck von 140 bar zur Anwendung. Auch hier wurden Kristalle vom Typ 901 erhalten. Die vorhandenen Druckanlagen waren für eine maximale Ofentemperatur von 600°C berechnet, die beim Versuch 909 zur Erreichung der Innentemperaturen von 450°C unten, 405°C inder Mitte und 368°C oben voll ausgenutzt werden mußte. Versuche bei höheren Temperaturen schieden daher aus.

10.2. Hydrothermalbehandlung von „Antimonsäure" bei erhöhtem Sauerstoffdruck

10.2.1. Darstellung der „Antimonsäure"

Es erschien nunmehr wünschenwert zu prüfen, ob Kristalle vom Typ 901 auch ausgehend von anderen Substanzen als OIII zu erhalten sind. Zu diesem Zweck wurde zunächst ausgehend von $K[Sb(OH)_6]$ ein Antimon-V-säurehydrat nach folgender Vorschrift dargestellt:

0,02 Mol $K[Sb(OH)_6]$ (Merck p.a.) wurden in einem Liter aqua bidest. unter Erwärmen gelöst. Nach Abkühlen wurde vom ungelösten abfiltriert. Diese Lösung wurde durch einen Ionenaustauscher (Dowex 50 WX 4 20 - 50 mesh H^+-Form) gegeben. Die Durchlaufgeschwindigkeit betrug 40 Tropfen pro Minute. Die ersten 100 ml wurden verworfen. Das Eluat war klar und hatte einen pH-Wert von 2,6. Es wurde im Rotationsverdampfer zur Trockne eingedampft. Die Debye-Scherrer-Aufnahme zeigte nur wenige breite Linien.

10.2.2. Hydrothermalbehandlung der „Antimonsäure"

Im Versuch 905 wurden 1,5 g der nach der obigen Vorschrift dargestellten „Antimonsäure" in ein 15 cm langes einseitig zugeschweißtes Goldrohr eingefüllt, das Rohr mit aqua bidest. aufgefüllt und oben so zusammengedrückt, daß noch eine kleine

Öffnung verblieb. Das Goldrohr wurde in einen 85 ml-Autoklaven eingebracht, 50 ml aqua bidest. hinzugefügt und der Autoklav verschlossen. Es wurde ein Sauerstoffvordruck von 145 bar aufgedrückt und 14 Tage im Temperaturgradienten von 437°C (unten) über 395°C nach 326°C (oben) hydrothermal behandelt. Nach Abkühlen wurde der Druck abgelassen. In den oberen 3 cm des Autoklaven und am Verschlußkegel hatten sich Goldflitter abgeschieden. Das Goldrohr wurde der Länge nach aufgeschnitten und an der Luft getrocknet. Es lag ausschließlich weißes polykristallines Material vor. Das Debye-Scherrer-Diagramm ist in Tab.13 wiedergegeben. Es zeigt weitgehendst Übereinstimmung mit dem Diagramm von Probe 901.

Tab.13 Debye-Scherrer-Diagramm der im Versuch 905 erhaltenen weißen polykristallinen Substanz aufgenommen mit einer Kamera mit 114,6 mm Durchmesser

Int	4ϑ	ϑ	d(Å)
100	21,35	5,34	8,29
40	35,48	8,87	5,00
20	41,55	10,39	4,28
50	42,51	10,63	4,18
50	45,62	11,41	3,90
70	51,45	12,86	3,46
100	54,60	13,65	3,27
90	58,81	14,70	3,04
100	63,85	15,96	2,803
60	67,44	16,86	2,658
5	68,75	17,19	2,609
40	70,06	17,52	2,562
10	71,11	17,78	2,525
50	72,82	18,21	2,468
60	74,25	18,56	2,422
50	75,71	18,93	2,377
5	79,51	19,88	2,267
20	81,02	20,26	2,227
40	86,17	21,54	2,099
10	87,34	21,84	2,073
60	93,18	23,30	1,9493
20	95,91	23,98	1,8970
10	98,34	24,59	1,8529
40	101,67	25,42	1,7961
80	104,14	26,04	1,7564
40	105,43	26,36	1,7364
5	106,40	26,60	1,7217

Tab.13 (Fortsetzung)

Int.	4ν	ν	d(Å)
30	106,91	26,73	1,7141
20	108,17	27,04	1,6956
30	109,36	27,34	1,6785
30	112,00	28,00	1,6421
5	114,40	28,60	1,6104
20	117,30	29,33	1,5740
60	120,55	30,14	1,5354
60	121,23	30,31	1,5276
30	124,45	31,11	1,4919
10	125,10	31,28	1,4849
5	126,77	31,69	1,4674
10	129,06	32,27	1,4441
20	131,03	32,76	1,4247
10	132,00	33,00	1,4154
30	133,63	33,41	1,4001
30	136,00	34,00	1,3786

10.3. Hydrothermalbehandlung von α-Sb_2O_4 bei erhöhtem Sauerstoffdruck

10.3.1. Hydrothermalbehandlung von α-Sb_2O_4 aus Versuch 904 mit erhöhtem Sauerstoffdruck

Im Versuch 914 wurde 1 g des bei Versuch 904 erhaltenen α-Sb_2O_4 eingesetzt. Unter Anwendung der gleichen Versuchstechnik wie bei den vorangegangenen Versuchen wurde 21 Tage ein Temperaturgradient von 450°C (unten) über 405°C nach 368°C (oben) bei einem Sauerstoffvordruck von 140 bar angewandt. Bei Versuchsende war der Vordruck nur noch teilweise vorhanden. Im Goldrohr fanden sich nach dem Aufschneiden und Trocknen gleiche Kristalle wie bei Versuch 901; das Debye-Scherrer-Diagramm stimmte überein.

10.3.2. Hydrothermalbehandlung von durch Erhitzen an der Luft von Sb_2O_3 gewonnenen α-Sb_2O_4 bei erhöhtem Sauerstoffdruck

10.3.2.1. Darstellung des α-Sb_2O_4

Das hier und in den weiteren Versuchen eingesetzte Sb_2O_3 wurde von der Firma Merck in „pro analysi"-Qualität bezogen. Nach der Debye-Scherrer-Aufnahme handelt es sich um β-Sb_2O_3 (siehe Tab.14). Zur Darstellung wurde folgendermaßen verfahren:

10 g β-Sb_2O_3 wurden im bedeckten Porzellantiegel bei 600 C drei Stunden im Simon-Müller-Ofen geglüht. Das Re-

Tab.14 Debye-Scherrer-Diagramm von Sb_2O_3 (Merck p.a.) aufgenommen mit einer Kamera mit 114,6 mm Durchmesser im Vergleich mit den Angaben der ASTM-Kartei (Karte Nr. 11-689) für β-Sb_2O_3

Sb_2O_3 (Merck p.a.)			ASTM - Kartei	
Int.	4ϑ	d(Å)	Int.	d(Å)
40	39,04	4,55	17	4,57
50	51,12	3,48	25	3,494
20	55,55	3,21	20	3,174
100	57,07	3,14	100	3,142
			75	3,118
10	64,42	2,779		
10	65,61	2,730	9	2,738
10	66,46	2,696	9	2,712
10	67,37	2,661	13	2,650
20	73,27	2,453	9	2,456
10	77,70	2,318	3	2,370
10	79,26	2,274	3	2,271
5	82,14	2,198	5	2,204
5	84,21	2,146	3	2,107
5	86,13	2,100	9	2,058
30	89,00	2,036	9	2,046
30	92,43	1,964	5	1,971
30	94,52	1,923	11	1,929
			3	1,888
10	99,43	1,834	5	1,836
			5	1,818
60	101,30	1,802	20	1,805
50	109,13	1,682	9	1,675

aktionsprodukt wurde mittels Debye-Scherrer-Aufnahme untersucht. Hiernach war α-Sb_2O_4 entstanden.

10.3.2.2. Hydrothermalbehandlung

2 g des auf diese Weise dargestellten α-Sb_2O_4 kamen bei Versuch 916/916a zum Einsatz. Im 14 cm langen Goldrohr wurde mit 185 bar Sauerstoffvordruck 23 Tage im Temperaturgradienten von 450°C (unten) über 405°C nach 368°C (oben) hydrothermal mit 50 ml aqua bidest. behandelt. Nach Abkühlen des Autoklaven war kein Druck mehr vorhanden und das Wasser bis auf einen kleinen Rest verschwunden. Die Autoklavenwand war auf etwa 6 cm von oben beginnend mit Goldflittern bedeckt. Das Goldrohr mit Probesubstanz wurde in einen anderen 85 ml-Autoklaven gegeben, erneut 50 ml aqua bidest. zugegeben, nach Verschließen des Autoklaven 175 bar Sauerstoffdruck aufgedrückt und bei gleicher Heizungseinstellung 14 Tage hydrothermal behandelt. Hiernach fanden sich im Goldrohr Kristalle vom Typ 901.

Der Versuch wurde im Temperaturgradienten von 248°C (unten) über 239°C nach 184°C (oben) unter der Nr. 917 bei 21 Tagen Dauer wiederholt. Bei Versuchsende fand sich nur polykristalline Substanz, die das Debye-Scherrer-Spektrum von α-Sb_2O_4 zeigte.

10.4. Hydrothermalbehandlung von β- Sb_2O_3

10.4.1. Hydrothermalbehandlung von β-Sb_2O_3 bei erhöhtem Sauerstoffdruck

Bei Versuch 911 wurden 1,5 g β-Sb_2O_3 in ein 10 cm langes einseitig zugeschweißtes Goldrohr gegeben, mit aqua bidest. aufgefüllt und das Goldrohr oben leicht angedrückt. Das Goldrohr wurde in einen 85 ml-Autoklaven gegeben, 50 ml aqua bidest. hinzugefügt, der Autoklav verschlossen und 140 bar Sauerstoff aufgedrückt. Es wurde 14 Tage bei einem Temperaturgradienten von 426°C (unten) über 410°C nach 395°C (oben) hydrothermal behandelt. Nach Versuchsende wurde das Goldrohr der Länge nach aufgeschnitten und an der Luft getrocknet. Es hatte sich eine weiße kristalline Substanz gebildet, deren Debye-Scherrer-Diagramm in Tab.15 wiedergegeben ist. Es stimmt mit keinem Diagramm der bisher bekannten Antimonverbindungen überein.

10.4.2. Vergleichsversuch: Hydrothermalbehandlung von β-Sb_2O_3 unter Argondruck

In einem Parallelversuch (Nr.910) wurde bei sonst gleichen Bedingungen ein Vordruck von 150 bar Argon gewählt. Die Versuchsdauer betrug 14 Tage. Bei Versuchsende fand sich im Goldrohr

Tab.15 Debye-Scherrer-Diagramm der im Versuch 911 erhaltenen weißen kristallinen Substanz aufgenommen mit einer Kamera mit 114,6 mm Durchmesser

Int.	4 ϑ	ϑ	d(Å)
10	41,20	10,30	4,31
10	43,00	10,50	4,23
60	45,70	11,43	3,89
40	46,85	11,71	3,80
10	48,50	12,13	3,67
100	52,35	13,09	3,40
40	59,00	14,75	3,03
10	60,57	15,14	2,951
40	66,53	16,63	2,693
20	69,60	17,40	2,578
20	70,83	17,71	2,535
100	72,00	18,00	2,495
100	72,95	18,14	2,463
30	76,25	19,06	2,360
20	78,40	19,60	2,298
40	82,20	20,55	2,196
10	85,24	21,31	2,121
10	86,35	21,59	2,095
10	94,21	23,55	1,9292
20	104,88	26,22	1,7448
10	107,04	26,76	1,7121
20	109,20	27,30	1,6808
10	113,00	28,25	1,6287
10	114,62	28,66	1,6076
10	118,50	29,63	1,5596
10	123,45	30,86	1,5028

Tab.15 (Fortsetzung)

Int.	$4\nu^2$	ν^2	d(Å)
10	127,20	31,80	1,4629
10	128,70	32,18	1,4477
30	130,32	32,58	1,4316
10	131,75	32,94	1,4178
10	133,78	33,45	1,3987
30	135,85	33,96	1,3799
20	138,00	34,50	1,3610
30	141,60	35,40	1,3308

fast überhaupt keine Substanz mehr. Dafür hatten sich an der Autoklaveninnenwand und in der Zuleitung des Verschlußkegels weiße faserartige Kristalle abgeschieden, die durch Debye-Scherrer-Aufnahmen als β-Sb_2O_3 charakterisiert wurden.

10.5. Vergleichsversuche: Trockenes Erhitzen von β-Sb_2O_3 unter Sauerstoff- bzw. Argondruck

10.5.1. Trockenes Erhitzen von β-Sb_2O_3 unter Sauerstoffdruck

Zum Vergleich wurden die Versuche 910 und 911 ohne Wasser wiederholt. Bei Versuch 913 wurden 1,5 g β-Sb_2O_3 in ein 10 cm langes einseitig zugeschweißtes Goldrohr eingefüllt und trocken im Autoklaven bei einem Sauerstoffvordruck von 200 bar behandelt. Die Reaktionsdauer betrug 14 Tage bei einem Temperaturgradienten von 426°C (unten) über 410°C nach 395°C (oben). Nach Versuchsende lag die Substanz als zitronengelbes Pulver vor. Eine Kristallbildung war nicht zu beobachten. Die Substanz zeigte das Debye-Scherrer-Diagramm von α-Sb_2O_4.

10.5.2. Trockenes Erhitzen von β-Sb_2O_3 unter Argondruck

Der vorangehende Versuch wurde unter sonst gleichen Bedingungen mit 110 bar Argonvordruck wie-

derholt als Versuch 912. Nach Versuchsende war die Substanz auf ca. 1 cm Länge von oben gelb gefärbt. Dieser Teil der Substanz zeigte das Debye-Scherrer-Diagramm von α-Sb_2O_4. Die übrige Substanz war weiß, das Debye-Scherrer-Diagramm zeigte α-Sb_4O_6 an. Kristallbildung war bei diesem Versuch nicht zu beobachten.

Auf den ersten Blick scheint die teilweise Bildung von α-Sb_2O_4 aus β-Sb_2O_3 unter Argondruck erstaunlich. Berücksichtigt man jedoch den bei Versuchsbeginn vor Aufdrücken des Argons im Autoklaven vorhandenen Luftsauerstoff, so errechnet man leicht, daß dieser gerade zur Bildung der entstandenen Menge α-Sb_2O_4 ausreichte.

10.6. Weitere Versuche zur Darstellung von Kristallen vom Typ 901 und 911

In einer parallel laufenden Staatsexamensarbeit[50] wurden weitere Versuche zur Darstellung von Kristallen vom Typ 901 und 911 durchgeführt. Dabei wurde stets von Sb_2O_3 (p.a. Merck) ausgegangen. Als Reaktionsprodukte wurden α-Sb_2O_4, der Typ 901 und der Typ 911 sowie gelbe kubische Kristalle teils abwechselnd, teils nebeneinander erhalten, ohne daß eine Abgrenzung der Versuchsbedingungen möglich war.

Nach inzwischen angestellten Untersuchungen[51)] stimmen das Debye-Scherrer-Diagramm und die IR-Aufnahme der gelben Kristalle mit denen von $AgSbO_3$ praktisch vollständig überein. In den Kristallen konnten qualitativ Gold und Antimon nachgewiesen werden. Diese Untersuchungsergebnisse sprechen für das Vorliegen von $Au^{I}SbO_3$. Weitere Untersuchungen sind im Gange.

11. Untersuchung der Substanzen vom Typ 901 und 911

11.1. Quantitative Analyse

Die quantitative Analyse der Substanzen vom Typ 901 und 911 stieß auf erhebliche Schierigkeiten, da die Substanzen auch mit konzentrierten Säuren nicht vollständig in Lösung zu bringen sind. Die Anwendung des Freiberger Aufschlusses und anschließende bromatometrische Bestimmung führte nicht zu befriedigenden Resultaten[50].

Mit der Ausführung der weiteren quantitativen Untersuchungen wurde das mikroanalytische Laboratorium Beller in Göttingen beauftragt. Die Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff wurden nach den Methoden der klassischen Elementaranalyse bestimmt. Weiter wurde der durch Zersetzung beim Erhitzen freiwerdende Sauerstoff bestimmt und der Rückstand als Sb_2O_4 gerechnet. Die Bestimmung des Sauerstoffs erfolgte durch Reaktion mit Kohlenstoff zu CO, Reduktion von J_2O_5 durch das gebildete CO zu J_2 und anschließende Titration des Jods mit Thiosulfat. Zum Vergleich wurde der Rückstand der C-,H-Bestimmung als Sb_2O_4 genommen und die sich dann ergebenden Werte ebenfalls errechnet. Die Analysenwerte sind für Typ 901 in Tab.16 und für Typ 911 in Tab.17 aufgeführt.

Nr.	% Sb[1)]	% Sb[2)]	% O	% H	% C	% N	Summe(%)	Formel
	72,82		26,60				99,84	$Sb_2O_{5,02}\cdot 0,53\ H_2O$
1				0,32	0,02	0,08		
		73,47	26,94				100,83	$Sb_2O_{5,05}\cdot 0,53\ H_2O$
	72,63		26,81				99,87	$Sb_2O_{5,05}\cdot 0,55\ H_2O$
3				0,33	0,02	0,08		
		73,22	27,10				100,77	$Sb_2O_{5,09}\cdot 0,55\ H_2O$
	72,74		26,74				99,94	$Sb_2O_{4,99}\cdot 0,60\ H_2O$
4				0,36	0,02	0,08		
		72,11	26,63				99,20	$Sb_2O_{5,01}\cdot 0,61\ H_2O$
	73,20		26,28				99,94	$Sb_2O_{4,92}\cdot 0,55\ H_2O$
6				0,33	0,05	0,08		
		73,31	26,37				100,14	$Sb_2O_{4,93}\cdot 0,55\ H_2O$
					Mittelwert :			$Sb_2O_{5,01}\cdot 0,56\ H_2O$

Tab. 16 : Analysenwerte von Substanz Typ 901
1) berechnet vom Rückstand der O - Bestimmung
2) berechnet vom Rückstand der CH - Bestimmung

Nr.	% Sb[1)]	% Sb[2)]	% O	% H	% C	Summe(%)	Formel
	73,28		26,26			99,87	$Sb_2O_{5,06} \cdot 0,40\ H_2O$
7				0,24	0,09		
		73,81	26,53			100,17	$Sb_2O_{5,07} \cdot 0,40\ H_2O$
	73,02		26,50			99,76	$Sb_2O_{5,16} \cdot 0,35\ H_2O$
8				0,21	0,03		
		74,00	26,99			101,23	$Sb_2O_{5,21} \cdot 0,35\ H_2O$
				Mittelwert :			$Sb_2O_{5,14} \cdot 0,37\ H_2O$

Tab. 17 : Analysenwerte von Substanz Typ 911

1) berechnet vom Rückstand der O - Bestimmung

2) berechnet vom Rückstand der CH - Bestimmung

11.2. Infrarotspektroskopische Untersuchungen

Von den Substanzen 901 und 911 wurden an nach der KBr-Preßtechnik bereiteten Proben Infrarotaufnahmen angefertigt. Die Aufnahme von Substanz 901 zeigt Abb.18, die von Substanz 911 Abb.19. Beide IR-Aufnahmen zeigen unterhalb 900 cm^{-1} zahlreiche Schwingungen, die als Sb - O - Gerüstschwingungen anzusehen sind. Bei 1155 cm^{-1} und 1177 cm^{-1} finden sich nur bei Substanz 911 Banden. Es dürfte sich hier um Sb - OH - Schwingungen handeln. Entsprechende Obertöne finden sich bei 2310 cm^{-1} und 2350 cm^{-1}. Bei Substanz 901 findet sich in der IR-Aufnahme kein Hinweis auf das Vorliegen von OH-Gruppen. Hierbei ist jedoch anzumerken, daß die Probensubstanzen bei der Bereitung der KBr-Preßlinge einer erheblichen mechanischen Belastung ausgesetzt werden. Es wurde bereits beim Mörsern der Proben der Substanzen 901 und 911 für die Röntgenaufnahmen nach dem Debye-Scherrer-Verfahren schon bei mittelstarker Kraftanwendung eine erhebliche Zerstörung des Kristallgitters festgestellt, erkennbar an einem Verschwinden der höheren Reflexe und diffuseren Linien der niedrigeren Reflexe. Zur Vermeidung einer Zerstörung der Probesubstanzen vor einer IR-Aufnahme wären Suspensionsaufnahmen in Fluorcarbonöl, Hexachlorbutadien und Nujol angebracht. Hierfür wären jedoch erheblich

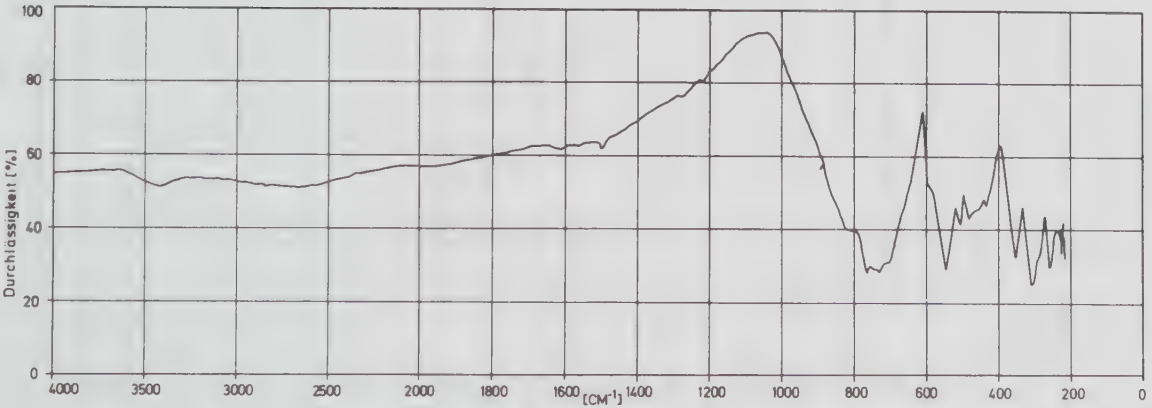


Abb. 18 Infrarotaufnahme eines KBr-Preßlings der Substanz 901 (Durchschnittsanalyse $Sb_2O_{5,01} \cdot 0,56\ H_2O$)

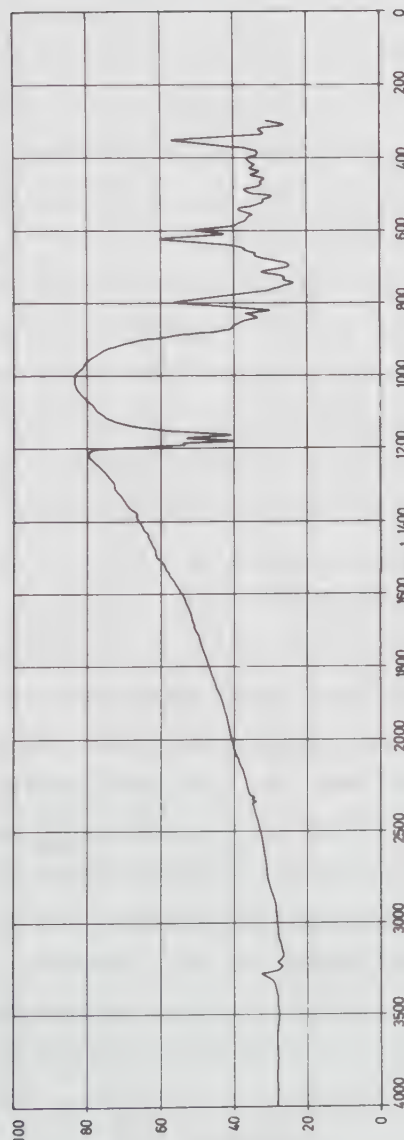


Abb. 19 Infrarotaufnahme eines KBr-Preßlings der Substanz 911 (Durchschnittsanalyse $SbO_{2,37}(OH)_{0,37}$)

größere Substanzmengen erforderlich. Dies muß wegen des entsprechenden Zeitaufwands einer späteren Arbeit vorbehalten bleiben.

Bei Substanz 901 findet sich eine verschmierte HOH-Valenzschwingungsbande mit der maximalen Absorption bei etwa 3400 cm^{-1} und die Andeutung einer δ-HOH-Bande bei etwa 1620 cm^{-1}. Dies könnte auf kapillar und bzw. oder adsorptiv gebundenes Wasser hindeuten oder von im Kristall eingeschlossenen Blasen mit flüssigem Wasser herrühren. Tatsächlich zeigt die mikroskopische Betrachtung der recht gut kristallin anfallenden Substanz 901 im Kristall eingeschlossene Blasen, die zum Teil flüssiges Wasser enthalten.

11.3. Einkristallaufnahmen

Von den oben beschriebenen Kristallen vom Typ 901 wurden dankenswerterweise von Herrn Dr.J. Mohn Einkristallaufnahmen mit der Weißenberg- und der Präzessionskamera ausgeführt. Es wurde hierbei eine Weißenbergkamera der Firma Stoe benutzt. Die Aufnahmen erfolgten mit Nickel-gefilterter Kupfer-Kα-Strahlung. Für die Präzessionsaufnahmen stand eine Kamera der Firma Enraf-Nonius zur Verfügung. Es wurde mit Zirkon-gefilterter Molybdän-Kα-Strahlung gearbeitet. Die Kristalle sind orthorhombisch mit der

Raumgruppe Cmcm oder $Cmc2_1$. Die Gitterkonstanten sind

$$a = 6{,}63 \text{ Å}$$
$$b = 8{,}90 \text{ Å}$$
$$c = 16{,}89 \text{ Å}.$$

Das sich hieraus errechnete Volumen der Elementarzelle beträgt

$$V = 996{,}6 \text{ Å}^3.$$

11.4. Ergebnisse der Untersuchungen

Durch hydrothermale Behandlung von Antimonoxiden und Antimonoxidhydraten bei erhöhtem Sauerstoffdruck konnten zwei neue kristalline Verbindungen von Antimon, Sauerstoff und Wasserstoff erhalten werden. Ausgehend von α-Sb_2O_4 und höheren Antimonoxidhydraten entstanden bei Temperaturgradienten im Bereich von 348°C (unten) nach 306°C (oben) und 450°C (unten) nach 368°C (oben) Kristalle vom Typ 901. Auf Grund der chemischen Analyse kommt ihnen die Durchschnittsformel $Sb_2O_{5,01} \cdot 0{,}56\ H_2O$ zu. Unter der Voraussetzung, daß die angewandte KBr-Preßtechnik keine Veränderung des Systems bewirkt, liegt hier kein Oxid-Hydroxid vor. Nach Versuchen von K.Adam[50] kann die Substanz vom Typ 901 auch ausgehend von Sb_2O_3 (p.a. Merck) erhalten werden, hier entsteht jedoch mitunter unter scheinbar gleichen Bedingungen der Typ 911. Bevorzugt entsteht der

Typ 911 bei höheren Temperaturgradienten im Bereich von 426°C (unten) nach 395°C (oben) und höher. Das IR-Spektrum zeigte zwei Banden bei 1155 cm^{-1} und 1177 cm^{-1}, die Sb-OH-Schwingungen zugeordnet werden. Die Verbindung wird daher als Antimonoxidhydroxid mit der Formel $SbO_{2,37}(OH)_{0,37}$ angesehen.

12. Zusammenfassung

In der Literatur sind die folgenden Antimonoxidphasen beschrieben worden, deren Existenz als gesichert angesehen werden muß: α-Sb_2O_3, β-Sb_2O_3, α-Sb_2O_4, β-Sb_2O_4 und Antimonpyrochlor $SbO_{2,5-2,175} \cdot x\ H_2O$. Nach Stewart et al. (1972)[36] handelt es sich bei allen bisher als wasserfreies Sb_2O_5 angesehenen Produkten entweder um hydratisiertes Sb_2O_5 oder um Verbindungen, die neben Antimon V etwas Antimon III enthalten.

Antimonoxide sind unter Normalbedingungen in Wasser schwer löslich. Die geringe Löslichkeit nimmt dabei mit zunehmenden Oxidationsgrad des Antimons ab. Unter hydrothermalen Bedingungen, d.h. in hochverdichtetem Wasser bzw. Wasserdampf bei erhöhter Temperatur, zeigen Antimonoxid- bzw. -hydroxidphasen eine Zunahme der Löslichkeit, die unter anderem temperaturabhängig ist. Dies kann für einen Stofftransport zur Züchtung von Kristallen der bekannten Antimonoxidphasen ausgenutzt werden. Die Oxidation von Sb_2O_3 bei hohen Sauerstoffdrucken in Abwesenheit von Wasser führt bei höheren Temperaturen höchstens zu Sb_2O_4. Eine Synthese von wasserfreiem Sb_2O_5 ist auch auf diesem Wege nicht möglich.

Bei der Synthese von Antimon-V-oxiden bzw. -hydroxiden ist es wegen des zu erwartenden hohen Sauerstoff-

dissoziationsdrucks erforderlich, einerseits bei hohen Sauerstoffdrücken und andererseits bei relativ niedrigen Temperaturen zu arbeiten. Hier ist die hydrothermale Synthese in Gegenwart hoher Sauerstoffdrücke die Methode der Wahl.

Da sich das hydrothermale Medium bei erhöhten Sauerstoffdrücken als außerordentlich aggressiv herausstellte und dies zu einem beträchtlichen Angriff der aus Speziallegierungen gefertigten Autoklaven führte, wurden zahlreiche Materialien auf ihr Verhalten unter Reaktionsbedingungen getestet im Hinblick auf ihre Anwendung zur Auskleidung der Autoklaven, um einen Angriff des Autoklaven und eine nachfolgende Reaktion des aufgelösten Autoklavenmaterials mit den Probensubstanzen zu vermeiden.

Die hydrothermale Synthese unter hohen Sauerstoffdrücken, welche die Entwicklung und den Bau einer völlig neuen Apparatur erforderte, führte neben der Bildung der bislang schon bekannten Phasen zur Darstellung von zwei neuen in der Literatur noch nicht beschriebenen Phasen in Form von Kristallen, einem Antimon-V-oxidhydrat (Durchschnittsanalyse $Sb_2O_{5,01} \cdot 0{,}56\ H_2O$) und einem Antimon-V-oxidhydroxid (Durchschnittsanalyse $SbO_{2,37}(OH)_{0,37}$).

Im Rahmen dieser Arbeit wurden weiter Untersuchungen über das Verhalten von AgO, einem pulverförmigen Fest-

körper, der sich bereits unterhalb 100°C unter Sauerstoffabgabe zu zersetzen beginnt, unter hydrothermalen Bedingungen in Abwesenheit und Gegenwart verschiedener Mineralisatoren durchgeführt. Bei Anwendung von stärker konzentrierten NH_3-Lösungen kommt es zu einer explosionsartigen Umsetzung mit AgO, die auf die Bildung von hochexplosivem Silbernitrid Ag_3N zurückgeführt wird. Das Verhalten von AgO unter hydrothermalen Bedingungen bei Sauerstoffdrücken bis 150 bar wurde untersucht. Weitere Experimente beziehen sich auf die anodische Oxidation von wäßrigen Ag^+-Lösungen, wobei Oxidphasen entstehen, die Silber in einer höheren Oxidationsstufe als +2 enthalten.

Die erhaltenen Oxidphasen wurden durch chemische Analyse, Röntgenbeugung und Infrarotspektroskopie untersucht.

13. Literaturverzeichnis

1. W.L. Marshall, Chemistry 48, 6 (1975)
2. S.D. Hamann und M. Linton zitiert bei 1)
3. K. Tödheide, Ber. Bunsenges. 70, 1022 (1966)
4. G.R.Levi, A. Quilico, Gazz. Chim. Ital. 54, 598 (1924)
5. Nat. Bur. Standards (U.S.) Mono. 25, Sec. 1 zitiert bei ASTM - Karte Nr.12 - 793
6. S.S. Kabalkina, S.V. Popova, N.R. Serebryanaya and L.F. Vereshchagin, Soviet Physics - Doklady 8, 972 (1963/64), engl. Übers. von Doklady Akademii Nauk SSSR 152, 853 (1963)
7. R. Birkenberg und E. Schwarzmann, Z. Naturforsch. 29b, 987 (1969)
8. Y. Asakura, Nippon Kagaku Zasshi 90, 987 (1969)
9. J. Vlach, B. Stehlik, Coll. Czech. Chem. Commun. 25, 676 (1960)
10. Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 8.Aufl., Syst.Nr. 61 Silber B 1, S. 106
11. K. Gossner und H. Polle, Z. phys. Chem. (Frankfurt) 54, 93 (1967)
12. G. Engelke, Staatsexamensarbeit, Universität Göttingen 1975
13. F. Wöhler, Liebigs Ann. Chem. 146, 264 (1868)
14. D. Mendelejeff, Grundlagen der Chemie, Leipzig 1892, S. 1088
15. B. Brauner, Ber. Deut. Chem. Ges. 40, 3371 (1907)
16. G.A. Barbieri, Atti R. Acad. Lincei (1906) I, 508
17. G.A. Barbieri, Ber. Deut. Chem. Ges. 60, 2424 (1927)

18. J.A. McMillan, Acta Cryst. 7, 640 (1954)

19. W.S. Graff, H.H. Stadelmeier, J. Elektrochem. Soc. 105, 446 (1958)

20. V. Scatturin, P.L. Bellon, R. Zanetti, J. Inorg. Nucl. Chem. 8, 462 (1958)

21. W. Klemm, Z. anorg. allg. Chem. 201, 32 (1931)

22. S. Sugden, J. Chem. Soc. (1932) 161

23. A.B. Neiding, I.A. Kazarnowskii, Dokl. Akad. Nauk. SSSR 78, 713 (1951)

24. J. Selbin, M. Usategui, J. Inorg. Nucl. Chem. 20, 91 (1961)

25. J.A. McMillan, J. Inorg. Nucl. Chem. 13, 28 (1960)

26. V. Scatturin, P.L. Bellon, A.J. Salkind, J. Elektrochem. Soc. 108, 819 (1961)

27. Thenart, Ann. Chim. 32, 257 (1800)

28. L. Proust, Gehlen J. 5, 543 (1805)

29. L. Proust, Gilberts Ann. 25, 188 (1807)

30. J. Berzelius, Schweiggers J. 6, 144 (1812)

31. J. Berzelius, Schweiggers J. 22, 69 (1818)

32. J. Berzelius, Schweiggers J. 6, 155 (1812)

33. ASTM-Karte Nr. 5 - 0534

34. C. Svensson, Acta Cryst. B 30, 458 (1974)

35. K. Dihlström, A. Westgren, Z. anorg. allg. Chem. 235, 153 (1937)

36. D.J. Stewart, O. Knop, C. Ayasse, F.W.D. Woodhams, Can. J. Chem. 50, 690 (1972)

37. A.J. Hegedüs, Gy. Bakcsy, L. Chudik-Major, Acta Chim. Acad. Scient. Hung. 77, 227 (1973)

38. M. Gieseler, Dissertation Universität Göttingen 1966

39. U. Klingebiel, Diplomarbeit Universität Göttingen 1969

40. V.G. Trofimov, A.I. Sheinkman, G.V. Kleshchev, J. Struct. Chem. 14, 245 (1973), engl. Übers. von Zhurnal Strukturnoi Khimii 14, 275 (1973)

41. D. Rogers, A.C. Skapski, Proc. Chem. Soc. 8, 400 (1964)

42. A.A. Noyes, Y. Kato, Carnegie Inst. of Washington Public. 63, 153 (1907)

43. P.S. Gopalakrishnan, H. Manohar, Curr. Sci. 38, 306 (1969)

44. P.S. Gopalakrishnan, H. Manohar, Pramana 3, 277 (1974)

45. P.S. Gopalakrishnan, H. Manohar, J. Solid State Chem. 16, 301 (1976)

46. W.L. Jolly, The Synthesis and Characterisation of Inorganic Compounds, Englewood Cliffs, N.J. 1970, p.448

47. F.A. Cotton, G. Wilkinson, Anorganische Chemie, Weinheim 1974, S. 1116

48. Anonym, Chemical and Engineering News 47, Aug. 11, p. 33 (1969)

49. C. Matignon, Chemiker-Zeitung 32, 607 (1908)

50. K. Adam, Staatsexamensarbeit, Universität Göttingen 1976

51. E. Schwarzmann, K. Adam, W. Berndt, H. Rumpel, unveröffentlicht

52. J.A. McMillan, Chem. Reviews 62, 65 (1962)

53. E.U. Franck, Z. phys. Chem. (Frankfurt) 8, 92; 107; 192 (1956)

54. W. Holzapfel, E.U. Franck, Ber. Bunsenges. 70, 1105 (1966)

55. Graham M. Clark, The Structure of Non-Molecular Solids, London 1972, p. 157

Lebenslauf

Am 8. Juni 1947 wurde ich als Sohn des Assessors Gerhard Berndt und seiner Ehefrau Hildegard, geb. Kraemer in Kassel geboren. Ostern 1953 wurde ich in die Grundschule Herkulesstraße in Kassel eingeschult. Im Frühjahr 1957 bestand ich die Aufnahmeprüfung für das altsprachliche Friedrichsgymnasium in Kassel, das ich ab Ostern 1957 besuchte. Für die beiden letzten Schuljahre wählte ich Chemie als Wahlpflichtfach. Zum Abitur fertigte ich eine schriftliche Hausarbeit über „Komplexverbindungen des Kobalts" an. Nach Ablegung der Reifeprüfung im Frühjahr 1966 begann ich zum Sommersemester 1966 an der Georg-August-Universität in Göttingen mit dem Studium der Chemie. Am 2.2.1971 legte ich dort die Diplom-Chemiker-Vorprüfung ab. Anschließend begann ich bei Professor Schwarzmann mit der Anfertigung der Diplomarbeit über „Hydrothermale Synthese und Untersuchungen von festen Verbindungen im System Uran - Sauerstoff - Wasserstoff". Die Diplom-Chemiker-Hauptprüfung legte ich am 13.12.1972 ab. Die vorliegende Arbeit wurde unter Leitung von Professor Schwarzmann in der Zeit von Januar 1973 bis August 1976 angefertigt. Vom 1.1.1972 bis zum 31.12.1975 und seit dem 1.6.1976 bin ich am Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen als wissenschaftliche Hilfskraft beschäftigt. Für das Sommer-

semester 1976 erhielt ich einen Lehrauftrag an der Gesamthochschule Kassel, Organisationseinheit Landwirtschaft, über Grundlagen der anorganischen und allgemeinen Chemie.

Meine akademischen Lehrer waren die Professoren, Dozenten und Lehrbeauftragten: Bingel, Boldt, Brockmann, B. Buß, Deuring, Fischer, Flammersfeld, Glemser, Haas, Hauffe, Hilsch, Homann, Jost, Klessinger, Kupčík, Kutzelnigg, Langhoff, Lewis, Lüttke, L. Miller, v. Minnigerode, W. Müller, Nitsch, Roesky, Schmidt-Ott, Schöllkopf, Schwarzmann, Spiteller, Sundermeyer, Süsse, H.Gg. Wagner, M. Ziegler.